

Treball de Fi de Grau

Titulació: Grau en Enginyeria Química

**ESTUDI DE LA DEGRADACIÓ DE MESCLES AMB
BIOPLÀSTIC ABS/PLA PER HIDRÒLISI EN AIGUA**

MEMÒRIA

Autor: Oriol Gómez Branchadell

Director/s: Jordi Bou Serra

Ponent:

Convocatòria: Setembre 2016



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Resum

El projecte exposat forma part d'un estudi de recerca públic de col·laboració entre el Centre Català del Plàstic i l'ETSEIB, UPC. En ell, s'ha estudiat el procés de degradació en medi aquós i abiòtic del REX/PLA (material biodegradable), de l'ABS (material no biodegradable) i d'ambdós mesclats amb diferents proporcions de compatibilitzant.

Per la determinació de la degradabilitat d'aquests plàstics s'han realitzat diferents experiments on cada material ha estat exposat a varies temperatures. El mètode seguit ha estat la immersió de diverses mostres de cada material en reactors que contenen una dissolució tampó abiòtica i la introducció d'aquests en estufes, per mantenir la temperatura constant durant dos mesos i mig. Les mostres esmentades seran extretes dels reactors amb el pas de les setmanes, corresponent cadascuna a una de les setmanes que ha durat el projecte. D'aquesta manera s'han obtingut valors representatius de la degradació en diferents intervals temporals.

A partir d'aquest mètode, es pot valorar la ponderació que té la temperatura i la qualitat de la mescla en el procés degradatiu per cada material i la possible comparació dels diferents materials envers la degradabilitat en aquest entorn.

Les mostres s'han analitzat mitjançant diversos sistemes on s'estudiaven diferents conceptes del material: cromatografia GPC, pèrdua de massa, espectroscòpia IR i anàlisi del TOC romanent en la dissolució. Amb l'anàlisi dels pesos moleculars s'han obtingut uns valors que ens han permès construir un model teòric de degradació per els materials estudiats.

Per completar el projecte, s'ha realitzat un estudi econòmic del mateix i un altre sobre l'impacte ambiental que ha tingut.

Amb els resultats i els anàlisis pertinents, es pot concloure que el REX-PLA és el material més degradat, amb diferència, i que l'ABS el que menys, tot i que ha sofert una petita degradació que ens indica que no era tant pur com es pensava. Per part de la temperatura, es pot afirmar que com més elevada sigui, més degradació mostra el material. Tot i això, si la temperatura és superior a la de transició vítria (T_g), aquest patirà una reordenació molecular, la qual frenarà la degradació en els estadis inicials.

D'altra banda els resultats de les mescles són clars: Aquelles que tenen un % de compatibilitzant més elevat, per tant, una millor mescla entre components, ofereixen una resistència més elevada a la degradació, essent sempre valors molt allunyats als del REX-PLA. El model teòric construït confirma aquesta valoració, a l'hora que indica que l'energia d'activació no és un factor determinant entre les diferents mescles, ja que totes presenten valors similars.

Sumari

RESUM	1
SUMARI	3
1. GLOSSARI	6
2. PREFACI	8
2.1. Origen del projecte i motivació	8
3. INTRODUCCIÓ	9
3.1. Objectius del projecte	9
4. PLÀSTICS BIODEGRADABLES	10
4.1. L'àcid polilàctic o PLA	10
4.1.1. L'àcid làctic	11
4.1.2. La lactida	12
4.1.3. Estructura àcid polilàctic	14
4.2. Propietats de l'àcid polilàctic	16
4.2.1. Propietats mecàniques	16
4.2.2. Propietats tèrmiques	18
4.2.3. Modificacions per millorar les propietats	18
4.3. Síntesi de l'àcid polilàctic	20
4.3.1. Polimerització per policondensació	22
4.3.2. Polimerització per obertura d'anell (ROP)	23
4.4. Aplicacions	25
4.4.1. Aplicacions dins el sector de la biomedicina	26
4.4.2. Aplicacions dins del sector industrial	28
4.5. REX – PLA	31
4.5.1. Procés d'extrusió reactiu	31
4.5.2. Acció de l'agent extensor	33
5. MESCLES DE PLÀSTICS	35
5.1. Mesclures de PLA amb altres plàstics	36
5.1.1. ABS (acrilonitrile – butadiene – styrene)	37
5.1.2. Mesclures de PLA amb ABS	38
6. DEGRADACIÓ I BIODEGRADACIÓ	40
6.1. Degradació abiòtica	41
6.1.1. Degradació Hidrolítica del PLA	42
6.2. Biodegradació	44

6.2.1.	Biodeteriorament.....	45
6.2.2.	Biofragmentació	47
6.2.3.	Assimilació	48
6.3.	Biodegradació de l'àcid polilàctic.	49
7.	TÈCNiques D'ESTUDI DE LA DEGRADACIÓ DEL PLA	51
7.1.1.	Pèrdua de massa.....	51
7.1.2.	Cromatografia per gel (GPC)	51
7.1.3.	Espectroscòpia infraroja (IR).....	53
7.1.4.	Total Organic Carbon (TOC).....	54
8.	MÈTODES I MATERIALS	56
8.1.	Assaig de degradació hidrolítica <i>in vitro</i>	57
8.2.	Preparació de les mostres	58
8.2.1.	Preparació mostres inicials	58
8.2.2.	Preparació de les mostres per avaluar la pèrdua de pes	60
8.2.3.	Preparació de les mostres per espectroscòpia IR.....	61
8.2.4.	Preparació mostres per GPC	62
8.3.	Equips d'anàlisi químic	62
8.3.1.	Equip GPC.....	62
8.3.2.	Equip espectroscòpia IR	63
8.3.3.	Equip TOC	63
9.	RESULTATS	64
9.1.	Evolució de la pèrdua de massa.....	64
9.1.1.	Pèrdua de massa del PLA.	64
9.1.2.	Pèrdua de massa de l'ABS.	66
9.1.3.	Pèrdua de massa de les mescles de PLA i ABS.....	67
9.1.4.	Comparació de la pèrdua de massa.	70
9.2.	Canvis en la química del material.....	71
9.2.1.	Assaig de degradació <i>in vitro</i> del PLA.....	73
9.2.2.	Assaig de degradació <i>in vitro</i> d'ABS	74
9.2.3.	Assaig de degradació <i>in vitro</i> de la mescla 70/30/0	74
9.2.4.	Assaig de degradació <i>in vitro</i> de la mescla 70/27/3	75
9.2.5.	Assaig de degradació <i>in vitro</i> de la mescla 70/24/6	76
9.3.	Canvis en el pes molecular	76
9.3.1.	Assaig de degradació <i>in vitro</i> del PLA.....	77
9.3.2.	Assaig de degradació <i>in vitro</i> d'ABS	78
9.3.3.	Assaig de degradació <i>in vitro</i> de les mescla 70/30/0	79
9.3.4.	Assaig de degradació <i>in vitro</i> de les mescla 70/27/3	81

9.3.5. Assaig de degradació <i>in vitro</i> de les mescla 70/24/6.....	82
9.4. Presència de carboni orgànic en medi aquós	84
10. ANÀLISI DELS RESULTATS	86
10.1. Model de degradació teòric de les mescles PLA/ABS	87
10.1.1. Càlcul de la cinètica	87
10.1.2. Construcció del model degradatiu.....	91
11. ESTUDI ECONÒMIC	94
11.1. Cost consum d'aigua i electricitat	94
11.2. Cost del material.....	95
11.3. Cost humà	96
11.4. Cost total	97
12. IMPACTE AMBIENTAL	98
12.1. Tractament de residus generats.....	98
12.2. Emissió de compostos orgànics volàtils	99
12.3. Despesa ambiental.....	100
13. CONCLUSIONS	101
13.1. Recomanacions per la continuació de l'estudi	102
AGRAÏMENTS	103
BIBLIOGRAFIA	104
Referències bibliogràfiques.....	104

1. Glossari

Magnituds

A	Factor pre-exponencial
E_a	Energia d'activació
M_n	Pes molecular mitjà numèric
M_w	Pes molecular mitjà en pes
PD	Polidispersitat
T_d	Temp. inici descomposició
T_g	Temp. de transició vítria
T_m	Temp. de fusió
X_c	Cristal·linitat

Nomenclatura molecular

CHCl₃	Cloroform
CH₄	Metà
CO₂	Diòxid de carboni
H⁺	Protó
H₂O	Aigua
K₂HPO₄·3H₂O	Hidrogenfosfat de potassi trihidratat
NaH₂PO₄·2H₂O	Dihidrogenfosfat de sodi dihidratat
NaN₃	Azida sòdica
O₂	Oxigen
Sn(OCt)₂	Octoat d'estany

Acrònims

ABS	Acrilonitril-butandiè-estirè	PE	Polietilè
ADP	Adenina difosfat	PEG	Polietilenglicol
ATP	Adenina Trifosfat	PET	Politereftalat d'etilè
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>	PIP	Poli(cis-1,4-isoprè)
CCP	Centre Català del Plàstic	PLA	Àcid polilàctic
DLA	Àcid D-làctic	PLLA	Àcid L-polilàctic
GMA	Polimetacrilat de glicidili	PMMA	Polimetacrilat
GPC	<i>Gel permeabilization chromatography</i>	PP	Polipropilè
IC	<i>Inorganic Carbon</i>	PS	Poliestirè
IR	Infraroig	PVC	Policlorur de vinil
ISO	<i>International Organization for Standarization</i>	REX-PLA	Àcid polilàctic modificat per extrusió reactiva
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>	ROP	<i>Ring opening polymerization</i>
LA	Àcid làctic	SAmfE	estirè glicidil acrilat
LLA	Àcid L-làctic	SAN	Estirè – acrilonitril
MAH	Anhídrid maleic	TC	<i>Total Carbon</i>
PC	Policondensació	TOC	<i>Total Organic Carbon</i>
PDLA	Àcid D-polilàctic	VOC	Composts orgànics volàtils
PDLLA	Àcid polilàctic mix	UR	Unitat repetitiva

2. Prefaci

2.1. Origen del projecte i motivació

En la indústria moderna ha estat creixent la tendència a la utilització dels plàstics com a material principal per la fabricació d'innombrables productes, ja que poden prendre un gran ventall de propietats segons l'estructura que els compon. Des de finals del segle XIX, quan es va inventar, ha començat a substituir materials, com metalls o ceràmics, degut al baix cost de producció que té. Aquesta característica li permet ser un tipus de material molt versàtil a la vegada que assequible, facilitant la seva producció en cadena.

Tot i això, la gran majoria dels materials no són degradables ni reciclables, generant grans quantitats de residus després de la seva vida útil, que en molts casos és bastant curta. És per això que en l'última dècada ha començat a concernir una preocupació sobre el seu impacte mediambiental.

Una de les solucions proposades per la comunitat científica és la investigació de plàstics reciclables i/o biodegradables per poder introduir-los al mercat, substituint aquells més nocius amb el seu entorn.

El departament d'Enginyeria Química de l'ETSEIB amb col·laboració amb el Centre Català del Plàstic (CCP) està realitzant un estudi de recerca públic, el MAT2013-40730-P, del qual aquest projecte pertany, per desenvolupar els coneixements sobre els materials biodegradables, en especial de l'àcid polilàctic (PLA), per analitzar les seves propietats i determinar les condicions òptimes per la seva incursió en el món industrial.

3. Introducció

En aquest treball s'expliquen els resultats obtinguts i les conclusions extretes del seguiment realitzat sobre diferents mostres de REX-PLA, ABS i mescles d'ambdós, les quals han estat submergides en una dissolució tampó fosfat abiòtica durant deu setmanes, simulant la degradació que patirien en un entorn semblant.

Les mescles emprades en el projecte tenen la següent composició:

- 70% REX-PLA, 30% ABS.
- 70% REX-PLA, 27% ABS, 3% ABS amb anhidrid maleic.
- 70% REX-PLA, 24% ABS, 6% ABS amb anhidrid maleic.

3.1. Objectius del projecte

L'objectiu general d'aquest projecte és l'avaluació de la degradació hidrolítica abiòtica d'un material biodegradable, com és el cas del PLA, mesclat amb un que no ho és: l'ABS. Aquest estudi es realitzarà a diferents temperatures i mitjançant tècniques químiques i d'enginyeria s'analitza el procés de degradació.

Els objectius específics són els següents:

- Determinar la cinètica de la degradació hidrolítica de la mescla PLA/ABS.
- Analitzar químicament les mostres degradades.
- Estudiar l'evolució de la massa de les provetes estudiades.
- Realitzar un seguiment dels pesos moleculars.
- Avaluar la variació de l'estructura química.

4. Plàstics biodegradables

El plàstic és un material amb molta presència social i s'han convertit en un material essencial en el dia a dia de les persones. De fet, és el material amb més creixement en l'últim segle. Tot i això, està contribuint involuntàriament a un increment de la contaminació ambiental.

És per això, que els plàstics biodegradables s'estan convertint en una alternativa real a ells, amb l'objectiu de disminuir l'impacte ambiental, construint així un entorn més sostenible.

Un dels plàstics biodegradables més important en la indústria és l'àcid polilàctic.

4.1. L'àcid polilàctic o PLA

L'àcid polilàctic, anomenat també PLA degut a les seves sigles, *poly(lactic acid)*, és un plàstic de la família dels polièsters, caracteritzat per ser biodegradable, el qual comporta un baix impacte mediambiental. Aquest bioplàstic d'origen natural es pot obtenir a partir de dos monòmers diferents: l'àcid làctic (o LA) i la lactida. Com veurem més endavant, per la formació de la cadena polimèrica es parteix de l'àcid làctic en ambdós casos, ja que la lactida està formada per aquest.

En concepte de sostenibilitat, el PLA és un material amb molt bones condicions, però en contra seva, respecte els plàstics convencionals, té unes propietats mecàniques pobres les quals dificulten la seva integració en el món industrial. Aquestes propietats es poden arribar a millorar a partir de la formació de mesclures polimèriques entre el PLA i altres plàstics, arribant a obtenir un material amb les propietats desitjades.

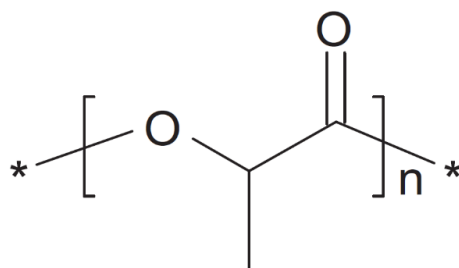


Figura 4.1. Estructura de l'àcid polilàctic.

4.1.1. L'àcid làctic

L'àcid làctic és una molècula d'origen natural present en gran quantitat a la natura. És el precursor i un dels dos possibles monòmers de la síntesis de PLA. La nomenclatura d'aquest àcid orgànic segons la normativa IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) és *àcid 2-hidroxipropanoic* i la seva fórmula molecular $C_3H_6O_3$. D'aquests tres àtoms d'oxigen dos d'ells conformen el grup carboxil, el qual li dona la característica àcida a la molècula, i l'altre forma part d'un grup hidroxil que està unit al segon àtom de carboni.

Degut a que el segon àtom de carboni és un centre quiral, l'àcid làctic és una espècie òpticament activa (Figura 4.2). Hi ha dos possibles enantiòmers, els quals depenen de la posició relativa dels grups metil i hidroxil respecte l'àtom de C al que estan units [1]. D'ambdós, el més comú és el que té la configuració S, també anomenada L-(+)-àcid làctic [2], tot i que en general s'usa la terminologia L-àcid làctic, sense especificar el sentit de rotació òptica.

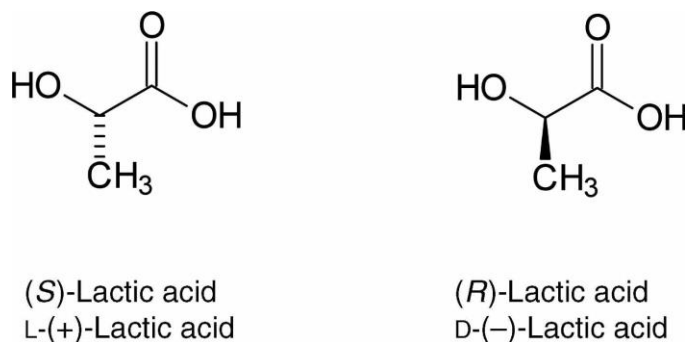


Figura 4.2. Enantiòmer S i R de l'àcid làctic, també coneguts com L i D.

L'àcid làctic es produeix majoritàriament a partir de fermentació, amb la conversió d'hidrats de carboni, com ara sucres, en àcid làctic amb l'ajuda de microorganismes. Els microorganismes més apropiats són el grup de bacteris de la família *lactobacillus* [3].

Encara que en molts casos aquests microorganismes requereixen oxigen pel seu creixement, la conversió a àcid làctic es dona en condicions anaeròbiques. Si hi hagués presència d'oxigen no es produiria tal reacció, ja que energèticament és molt més favorable l'oxidació dels hidrocarburs obtenint com a resultat diòxid de carboni i aigua.

En la reacció de formació d'àcid làctic es produeix energia en forma d'ATP, a partir d'ADP[4].

Posteriorment a la producció industrial d'àcid làctic, és essencial un procés de purificació perquè conté un elevat nombre d'impureses com àcids, alcohols, èsters, o traces del sucre que actua com a reactiu [5].

Un altre origen de l'àcid làctic és resultant de la transformació química d'acetilè o etilè, però

en aquest cas no podem controlar l'enantiòmer produït, obtenint així una mescla d'ambdós, una mescla racèmica.

Algunes de les propietats físiques més importants de l'àcid làctic es troben a l'ANNEX I [6].

4.1.2. La lactida

Juntament amb l'àcid làctic, la lactida s'usa per polimeritzar l'àcid polilàctic però d'una forma més eficaç si es volen cadenes polimèriques d'alt pes molecular.

Per la producció d'una molècula de lactida es necessiten dues molècules d'àcid làctic i a partir del procés de condensació donen lloc a un dièster cíclic. Per a la seva producció és essencial que l'àcid làctic s'escalfi en una catàlisi en medi àcid [7].

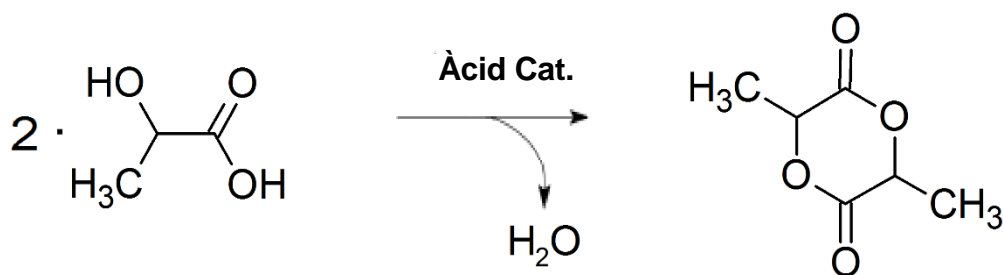


Figura 4.3. Procés d'obtenció de la lactida a partir de dos molècules d'àcid làctic.

Al igual que per l'àcid làctic, és molt important un procés de purificació de la lactida produïda, ja que sol haver-hi un elevat nombre d'impureses, resultants de reaccions secundàries. Tot seguit podem veure el diagrama de blocs representatiu del procés sencer d'obtenció de la lactida a partir de LA:

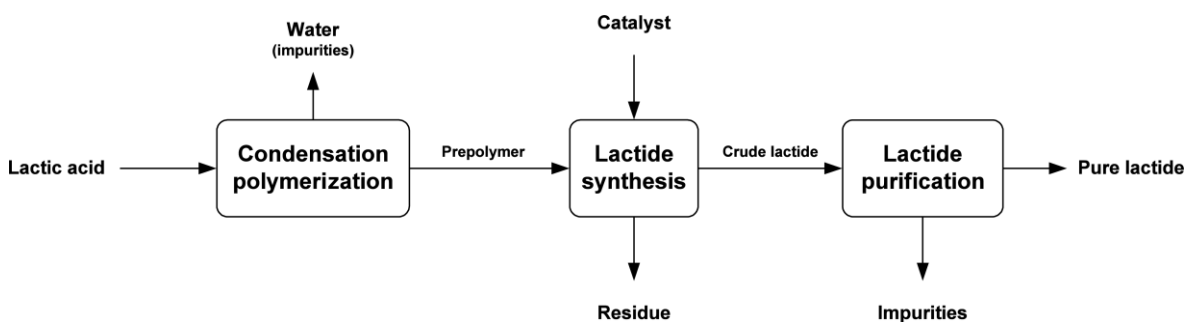


Figura 4.4. Diagrama de blocs del procés d'obtenció de lactida pura.

El procés de purificació es pot realitzar tant per destil·lació (al buit) [8] com per cristal·lització, més comú per casos de laboratori, usant toluè i acetat d'etil [9].

Com que l'únic reactiu de la lactida, l'àcid làctic, és una molècula òpticament activa, aquesta tindrà una configuració o una altra depenent com sigui la de l'àcid làctic. En el cas que les dos molècules inicials siguin el mateix enantiòmer, s'obtenen els estereoisòmers purs RR (D-lactida) en el cas de l'àcid D-làctic i SS (L-lactida) amb l'àcid L-làctic. En el cas que hi hagi una molècula de cada enantiòmer obtindrem la forma meso RS o meso-lactida. Per tant hi ha tres estereoisòmers diferents:

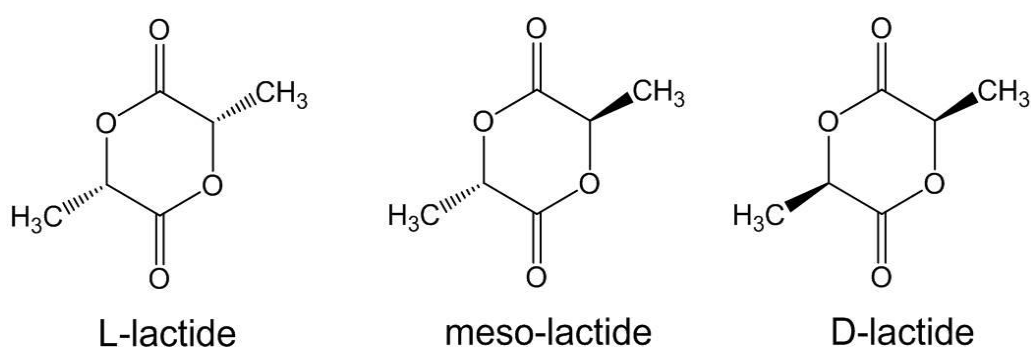


Figura 4.5. Diferents estereoisòmers de lactida segons la configuració òptica dels centres quirals. D'esquerra a dreta: L- Lactida, meso-Lactida i D-Lactida.

La lactida no es troba en la natura, per tant, s'ha de fabricar artificialment. L'objectiu d'aquesta fabricació és exclusivament per la producció d'àcid polilàctic, ja que és la seva única aplicació significativa.

Al igual que en la relació entre els enantiòmers en el cas de l'àcid làctic, el percentatge de fabricació de l'isòmer L-lactida serà molt més elevat que cap dels altres dos estereoisòmers.

També és comuna la fabricació de la mescla racèmica de S,R (o R,S) per polimeritzar el PLA amb unes proporcions concretes de l'estereoisòmer L i D en la cadena final i obtenir un material amb les propietats desitjades, diferents per a cada proporció de L-lactida i D-lactida. Cal remarcar que la proporció de l'estereoisòmer S,S sempre serà molt superior a l'altra en una cadena polimèrica.

La seva nomenclatura segons la IUPAC és *(S,S)*-3,6-dimetil-1,4- dioxan-2,5-diona i la seva fórmula molecular $C_6H_8O_4$.

Les seves propietats més destacades es poden veure al ANNEX I [1], [10].

4.1.3. Estructura àcid polilàctic

Degut a que la substància de partida en la polimerització d'àcid polilàctic és òpticament activa farà que aquest també ho sigui. Els dos possibles enantiòmers de l'àcid làctic, LLA i DLA, poden donar diferents resultats depenent de les proporcions i formes de copolimerització. Si sinteritzem PLA a partir d'un enantiòmer pur d'àcid làctic, es tindrà una cadena isotàctica semi-cristal·lina: PDLA (*poly(D)-lactic acid*) o PLLA (*poly(L)-lactic acid*) depenent de la configuració òptica escollida.

També es pot obtenir una estructura estereoquímica de l'àcid polilàctic modificada a la anterior amb la polimerització dels diferents estereoisòmers. En el cas de polimerització a partir de la lactida, els isòmers L-lactida i meso-lactida són els més usats. Aquest polímer combinat tindrà una configuració heterotàctica o alifàtica, és a dir, la cadena no segueix cap patró en l'aspecte de la configuració òptica. Depenent de la proporció del monòmer amb configuració D, el polímer serà més o menys cristal·lí. A més quantitat de configuració R (D) més amorf serà el material.

Si s'usa únicament l'estructura "meso", es tindrà una cadena polimèrica amb configuració sindiotàctica, o el que és el mateix, un copolímer D-L amb alternança de configuració contínua. L'àcid polilàctic amb configuració sindiotàctica té una estructura semicristal·lina :

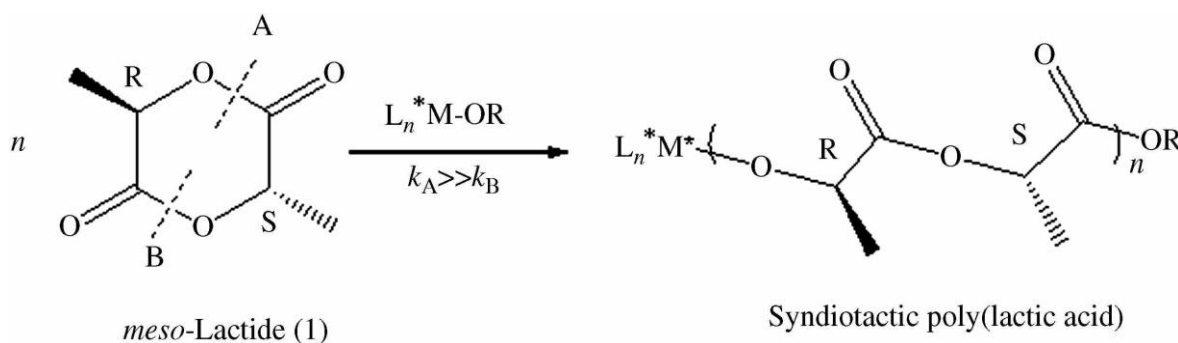


Figura 4.6. Polímer sindiotàctic obtingut de la lactida meso [11].

En el cas de l'ús d'una mescla racèmica de L i D lactida, el PLA presentarà una configuració alifàtica o heterotàctica, però en aquest cas, a diferència de la polimerització per l'isòmer "meso", la cadena serà amorfa.

En la imatge es pot veure la posició relativa de els àtoms enllaçats als centres quirals de les cadenes de PLA i els tres tipus d'estructures:

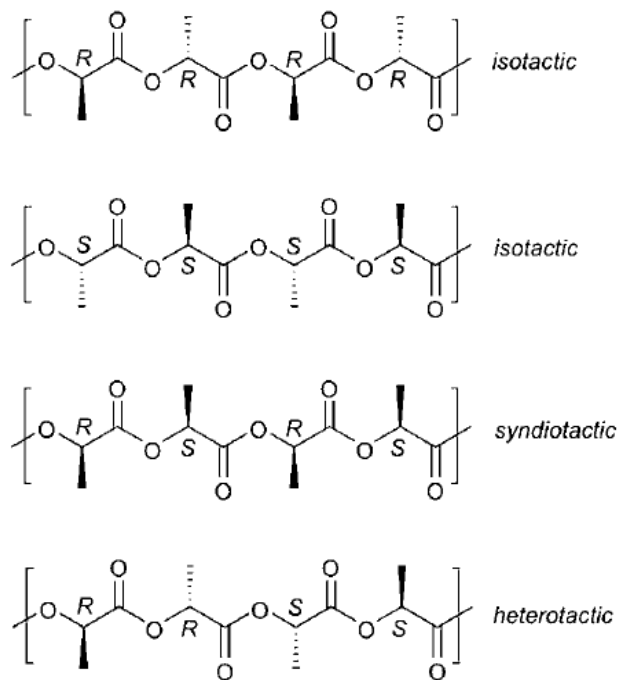


Figura 4.7. Models estructurals de l'àcid polilàctic depenent de les seves configuracions òptiques [12].

La configuració òptica del polímer és una variable crítica sobre les propietats del material. Com més homogènia sigui la estereoregularitat, més compactes estan les cadenes i es superposaran entre elles deixant un espai intern més reduït. Per tant, es sobreentén que com més pròximes estan les cadenes més augmentarà la interacció dipol-dipol entre elles.

Aquells polímers que tinguin unes interaccions dipol-dipol més fortes entre cadenes seran aquells que millors propietats tèrmiques i mecàniques tindran.

Vist aquest concepte, es pot afirmar que la producció, cristallització i la posterior degradació dependrà de l'estereoconfiguració de les cadenes polimèriques. Aquelles que tinguin una estructura isotàctica i sindiotàctica (monòmers purs o meso-làctida respectivament) tindran més bones propietats que les alifàtiques/heterotàctiques, les quals provenen de la mescla de diferents configuracions de lactides/àcids làctics.

4.2. Propietats de l'àcid polilàctic

Com hem comentat anteriorment, el PLA és un polièster caracteritzat per ser un polímer d'origen vegetal que s'obté a partir de l'àcid làctic. Gràcies a que el precursor del polímer és òpticament actiu, a l'hora de processar-se es pot sinteritzar un mateix polímer amb un gran rang de valors sobre algunes de les seves característiques, especialment les propietats mecàniques i tèrmiques. Aquestes diferències s'obtenen amb un procés de síntesi degudament controlat, tenint unes proporcions establertes sobre el precursor, isòmers D i L de l'àcid làctic (i “*meso*” en el cas de la lactida) i controlant el pes molecular final. Aquest control es pot exercir amb la reducció de la longitud de la cadena via catàlisi dels enllaços d'èster o amb l'allargament de la cadena per agents extensors, per copolimerització, mesclant amb altres polímers o afegint nanopartícules.

El gran ventall de propietats que pot presentar aquest polímer el fan molt versàtil presentant-se com a candidat per moltes aplicacions de diferents àmbits. Aquestes aplicacions es podran veure més endavant.

Apart de la possibilitat de que es variïn les seves propietats mecàniques i tèrmiques, les característiques més importants d'aquest plàstic és que es tracta d'un polímer biodegradable i bioabsorbible. És per això que és tan valuós en l'actualitat.

Segons la IUPAC, la seva nomenclatura és *poli-[2-metil-oxicarbonilmetilè]* i la seva fórmula molecular $C_3H_4O_2$. En l'ANNEX I es poden veure les seves característiques principals [13].

4.2.1. Propietats mecàniques

En termes mecànics es defineix el PLA com un polímer termoplàstic amb una xarxa molecular amorfa o semicristal·lina. Els polímers classificats com termoplàstics es diferencien de la resta per la no presència de reticulacions entre les cadenes polimèriques. Al no haver-hi aquestes unions monomèriques entre cadenes, es permet una certa flexibilitat al material.

En molts casos les propietats mecàniques de l'àcid polilàctic tenen una gran semblança amb diferents plàstics d'origen fòssil, com són el PE (polietilè) o PVC (policlorur de vinil), entre d'altres.

Tenint en compte els diferents factors esmentats anteriorment com la proporció d'isòmers en la sinterització o el pes molecular del plàstic final, el PLA pot arribar a tenir una duresa tant baixa com la del PE o tant alta com un acrílic, per exemple el PMMA (*polimetilmetacrilat*), que pot ser molt resistent o poc a la flexió, com si es tractés d'un elastòmer. Tot seguit podem veure algunes d'elles [14]:

Taula 1. Propietats mecàniques de l'àcid polilàctic [14].

Propietat	Mínim	Màxim
<i>Mòdul elàstic</i>	3000 MPa	4000 MPa
<i>Resistència a tracció</i>	50 MPa	70 MPa
<i>Resistència a flexió</i>	100 MPa	
<i>Mòdul de flexió</i>	4000 MPa	5000 MPa
<i>Allargament a trencament</i>	2%	10%

L'única propietat mecànica que no pot ser variada a partir de la proporció dels isòmers de formació de la cadena o del sistema de sinterització és l'elongació. Per tal d'augmentar el tant per cent d'elongament sense trencament, arribant a valors equiparables als dels plàstics petroquímics, es realitza una copolimerització o addició de nanopartícules sobre la cadena ja existent.

Altrament, el PLA té unes característiques constants, tot i que es variïn factors en la seva formació. Alguns d'aquests trets són sobre la seva textura: és un polímer suau de tacte i resistent a la humitat i a substàncies greixoses. És una substància resistent a la llum ultraviolada, per tant no es decolorarà. Té una baixa inflamabilitat, una gran resistència al ratllat i és inodor, apart de no permetre la transferència de substàncies entre la seva estructura, evitant la difusió de partícules dins d'ella. Gràcies a totes aquestes propietats el PLA és considerat un material amb un ventall d'aplicació molt ampli i en aplicacions molt diverses.

Respecte la seva miscibilitat o solubilitat és important esmentar que no ho serà en cadenes hidrocarbúriques alifàtiques, metanol ni etanol. Per poder dissoldre'l, s'ha de treballar amb dissolvents com benzè, acetonitril o cloroform [15].

Tot i que el PLA es pugui equiparar als polímers d'origen fòssil en termes de propietats mecàniques, només serà així a baixes temperatures. Aquestes propietats es veuen molt afectades, en el cas de l'àcid polilàctic, a l'exposició perllongada en el temps a altes temperatures.

En l'ANNEX I es troben unes taules on es veuen les variacions de les propietats mecàniques respecte cadenes polimèriques de PLLA i PDLLA en diferents pesos moleculars [14].

4.2.2. Propietats tèrmiques

Les propietats tèrmiques de l'àcid polilàctic es poden resumir en dos conceptes esmentats en anterioritat. Un d'ells és la temperatura de fusió, punt de fusió o T_m (*melting temperature*). Aquesta temperatura marca la diferència entre l'estat sòlid i líquid. A temperatures inferiors tindrem l'estructura sòlida i a superiors la fosa. L'altre factor important a tenir en compte és la temperatura de transició vítria o T_g (*glass transition temperature*). Aquesta temperatura exposa que els termoplàstics amb estructura semicristal·lina o amorfa, entre aquesta temperatura i la de fusió, estaran en un estat sòlid però no rígid, és a dir, en un estat gelificat o gomós. En aquest estat les estructures internes del material es reconstrueixen.

L'únic factor que té un gran impacte en el valor d'aquestes dues temperatures és la puresa òptica del material precursor. El PLLA i el PDLA de mercat mai tindran 100% de puresa òptica. En els casos de PDLLA el percentatge d'isòmer D, que serà inferior al 20%, determinarà el valor, o rang de valors, del punt de fusió i el de la temperatura de transició vítria.

Aquesta relació *causa-efecte* s'entén a partir de la cristal·linitat del polímer. A més puresa òptica hi haurà més cristal·lització i això farà que els enllaços siguin més forts entre cadenes, ja que no hi haurà espais buits entre molècules com s'ha explicat a l'apartat "*Estructura de l'àcid polilàctic*". Un PDLLA amb un 95% de puresa de àcid L-làctic serà més cristal·lí que un d'un 90% ,que es començarà a considerar amorf. Per tant, també tindrà una temperatura de transició vítria i un punt de fusió més elevats que l'amorf.

Taula 2. Propietats tèrmiques del PLA pur (PLLA i PDLA) i del PDLLA [13].

Propietat	PLA òpticament pur (PLLA i PDLA)	PDLLA
Cristal·linitat (X_c)	Semicristal·lí	amorf
Temp. Transició Vítria (T_g)	50 – 60 °C	< 50 °C
Punt de fusió (T_m)	178 – 181 °C	-

4.2.3. Modificacions per millorar les propietats

Per millorar les propietats de l'àcid polilàctic hi ha quatre mètodes:

- *Augment del pes molecular*

Mitjançant extensors de la cadena es pot arribar a augmentar el pes molecular. Els més comuns són els grups hidroxils, àcids carboxílics o amines entre d'altres.

- *Copolimerització*

L'objectiu d'aquest és l'obtenció d'un material amb unes propietats desitjades, resultat de la polimerització combinada dels monòmers emprats.

- *Mescla entre plàstics*

Comparteix objectiu amb la copolimerització, però en aquest cas la unió es produeix després de la polimerització dels diferents polímers que es veuen immersos en la reacció.

- *Modificació proporció enantiòmers L i D a la cadena polimèrica*

- *Addició de nanopartícules*

Els nanocomposts tenen unes propietats molt diferents a les de les cadenes polimèriques a les que s'afegiran. Amb l'addició d'una quantitat petita (proporcionalment) s'obtindran unes propietats semblants a les de las nanopartícules.

Per l'aplicació d'aquests mètodes es pot procedir a fer les següents modificacions sobre el polímer:

- Modificació estructural:

Fa referència a la estereoquímica de la cadena, la proporció entre els isòmers L i D (també meso en el cas de la lactida).

- Modificació del procés de processat.

Controlant el procés de processat del polímer es poden obtenir diferents propietats. Una de les que varia és el grau de cristal·linitat. Amb una velocitat de refredament alta s'obté un grau de cristal·linitat inferior.

- Modificació química.

Aquesta modificació sobre la cadena és realitza mitjançant copolimerització. Per realitzar aquest procés és pot fer per policondensació, per polimerització per obertura de l'anell de la lactida o per reticulació, unint cadenes de diferents polímers.

- Modificació física.

Fa referència a la mescla del PLA amb altres polímers o composts diversos. És un procés molt senzill, a la vegada que eficient. La mescla de plàstics es pot veure més extensament en apartats posteriors.

En referència a la mescla amb composts, aquests són usats per obtenir millores en un gran ventall de propietats com la resistència al xoc o a la hidròlisis a la vegada que també es millora l'estabilitat tèrmica. Com s'ha comentat anteriorment, no es requereix una gran quantitat de nanopartícules (inferior al 8%) per tenir canvis significatius. Les nanopartícules més usades són silicats o hidròxid d'alumini entre d'altres.

- Modificacions sobre la superfície.

En molts casos és indispensable el control sobre la rugositat o la hidrofília de la superfície del material (entre altres aspectes), com per exemple en el seu ús en el camp biomèdic. Per realitzar aquest tractament es pot sotmetre el PLA a dos tipus de mètodes, químics o físics. [16]

Un dels mètodes físics emprats és el recobriment de la superfície amb polietilenglicol (PEG) per augmentar la biocompatibilitat. Aquest mètode no requereix de grups reactius amb la cadena ja que no interacciona amb ella. En el cas que s'interaccionin, es tindrà el mètode de ionització de la capa externa, millorant la hidrofilitat amb els grups funcionals $-NH_2$, $-COOH$ o $-OH$ que formen enllaços covalents amb ella.

Els mètodes químics es basen en la catàlisi hidrolítica amb molècules alcalines per generar els grups funcionals $-NH_2$, $-COOH$ o $-OH$ que formen enllaços amb altres molècules.

4.3. Síntesi de l'àcid polilàctic

A dia d'avui hi ha dos rutes per a la síntesi de l'àcid polilàctic [6] a partir de l'àcid làctic. Encara que ambdós parteixin de l'àcid làctic, en un cas aquest serà el monòmer del PLA obtingut via policondensació (PC) i en l'altre cas el monòmer serà la lactida, on el PLA resultant final s'obté via polimerització per obertura d'anell, també coneguda com ROP (*ring opening polymerization*) [17].

En l'esquema següent es veuen les dos grans rutes de polimerització:

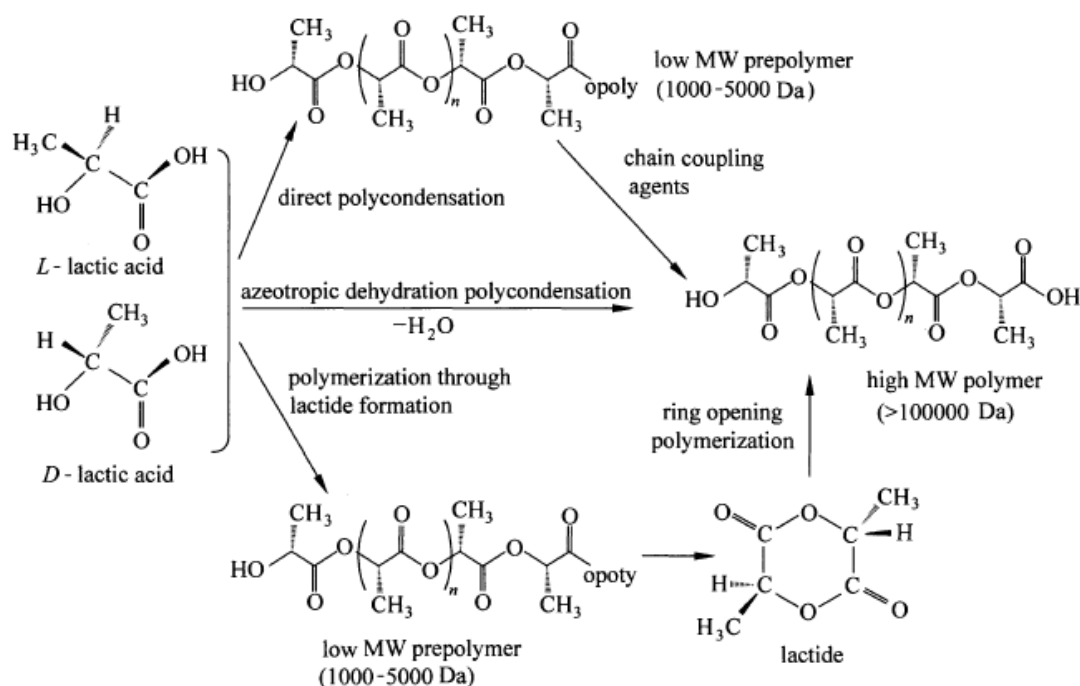


Figura 4.8. Processos per la producció de l'àcid polilàctic a partir de l'àcid làctic [18].

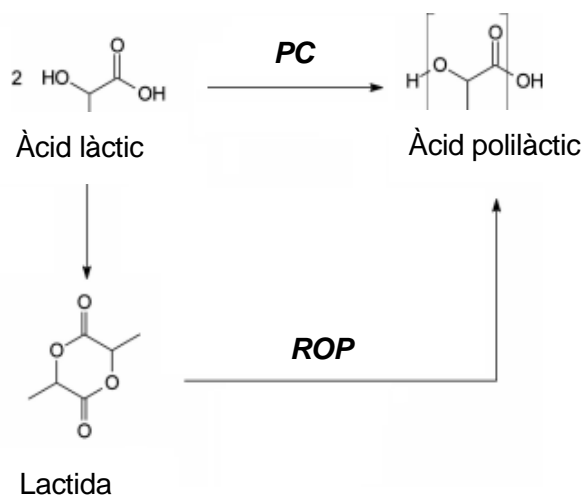


Figura 4.9. Resum procés síntesi PLA.

Segons la ruta escollida es fa referència al resultat d'una manera o d'altre partint del monòmer escollit. El resultat de la policondensació s'anomena *àcid polilàctic* i el que s'obté per polimerització per obertura d'anell *polilactida* [19]. Tot i això, la terminologia emprada comunament és igual per les dos: àcid polilàctic.

4.3.1. Polimerització per policondensació

La policondensació es basa en la reacció del grup hidroxil i el grup carboxílic de 2 molècules diferents. La reacció no es pot dur a terme en la mateixa molècula per limitacions espacials. Degut a la posició relativa dels conjunts OH (un de cada grup funcional) respecte els enllaços de la cadena de carbonis, no es pot formar un cicle tancat enllaçant els dos àtoms de carboni i un àtom d'oxigen.

Amb la reacció esmentada s'obté un èster que uneix dos molècules d'àcid làctic diferents, obtenint així una molècula que segueix tenint grups OH al final de la cadena polimèrica:

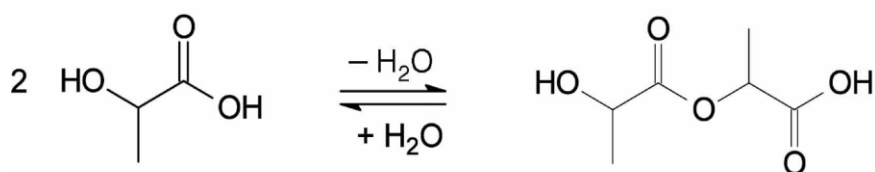


Figura 4.10. Reacció d'obtenció d'un oligòmer de PLA de 2 unitats repetitives a partir de 2 molècules d'àcid làctic.

Com es pot veure en la imatge anterior, el producte secundari de la reacció és H_2O . És important la seva eliminació, en estat gasós, per obligar a la reacció d'equilibri a adreçar-se a la producció de PLA. En cas de no eliminar-la, aquestes molècules d'aigua reaccionen amb la cadena polimèrica trencant els enllaços d'èster, deixant com a resultat cadenes polimèriques de baix pes molecular.

La PC és una ruta que té diversos desavantatges respecte l'altre gran via. Un d'ells és que per dur-se a terme es requereixen elevades temperatures i el temps de reacció és alt. Tampoc és una tècnica amb gran eficiència (baixa conversió de àcid làctic a PLA) i requereix un gran control per no arribar a tenir unes condicions de treball desfavorables.

A conseqüència de tots aquests aspectes esmentats, es veu que no pot ser un procés d'obtenció de PLA d'ús en l'àmbit industrial.

Per millorar aquest procés, s'ha d'assegurar l'eliminació total de l'aigua produïda i així conservar el sentit de la reacció d'equilibri cap a la producció polimèrica. D'aquesta manera s'augmentarà el pes molecular de les cadenes finals i l'eficiència de la ruta (augment de la conversió d'àcid làctic a PLA). Aquesta millora es pot aconseguir mitjançant la destil·lació azeotròpica a partir de punts d'ebullició de solvents orgànics [20]. Aquest mètode té un gran inconvenient: la mala compatibilitat entre solvents orgànics i PLA és baixa. A més a més aquests solvents són difícils d'eliminar per evaporació.

4.3.2. Polimerització per obertura d'anell (ROP)

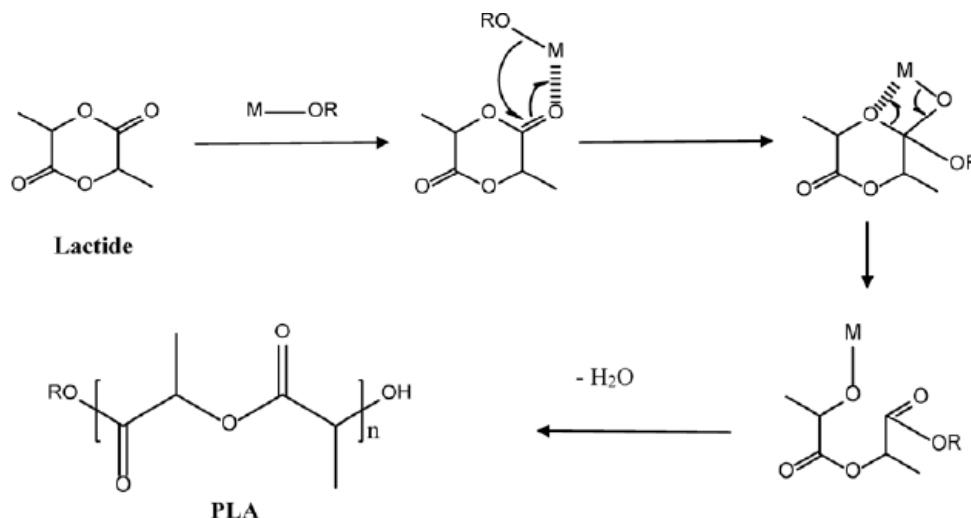


Figura 4.11. Procés d'obertura de l'anell de la lactida per polimerització de l'àcid làctic [18].

La síntesi de PLA a partir de l'obertura d'anell de la molècula de lactida és el mètode de polimerització més utilitzat a nivell industrial. La raó principal del seu ús és el mateix del perquè no s'usa l'altra via: la longitud de la cadena polimèrica final.

Amb la via de polimerització per obertura d'anell de la lactida s'obtenen polímers de llargues cadenes d'unitats repetitives (UR) amb un pes molecular elevat. Al contrari que per la policondensació, per aquesta ruta no es produeix H_2O com a producte secundari, de manera que no hi ha cap substància present a la reacció que trenqui els enllaços d'èster. Pel fet de tenir un pes molecular elevat, aquest PLA sinteritzat serà apte per substituir plàstics d'origen fòssil, com el poliestirè (PS) o el polipropilè (PP).

Per procedir amb l'obertura de l'anell del monòmer és necessari un iniciador i un catalitzador. L'iniciador serà un alcohol o una molècula d'aigua. En el cas de l'alcohol el grup hidroxil estarà unit a R. Entenem com a R un radical. A l'acabar la producció es tindrà aquest radical R al final de la cadena. Depenent del radical usat, el material sinteritzat tindrà unes propietats concretes pel fet que serà el punt de partida de relació amb l'entorn.

L'altra agent necessari per dur a terme la polimerització és un catalitzador que afavoreixi la reacció. Hi ha certs organometalls que poden ser usats com catalitzadors, per exemple el zinc o el titani, però el més usat és l'octoat d'estany: $Sn(OCt)_2$ [21]. Aquest organometall és el que més redueix el temps de la reacció, degut a que augmenta la cinètica de la reacció. Tot seguit es veuen els reactius i factors que participen en la polimerització:

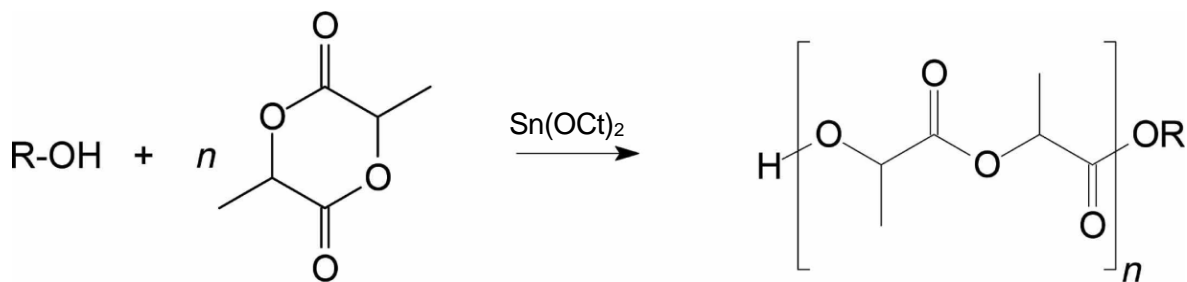
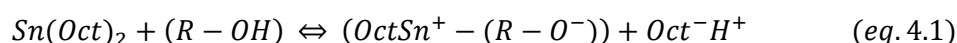


Figura 4.12. Reacció entre l'iniciador (alcohol) i la lactida per la formació de la cadena polimèrica de PLA.

La reducció de temps de la reacció, resideix en el procés de ionització de l'iniciador. Aquest procés es detalla en la reacció d'equilibri que es pot apreciar tot seguit (*equació 4.1*). En la reacció del $Sn(Oct)_2$ amb l'iniciador es dona com a productes protons i $-R-O^-$. Amb l'espècie aniònica resultant es podrà atacar l'anell de la lactida.



El mecanisme de polimerització segueix el model proposat per Kowalski [21]. Partint de la base que la lactida és un èster en estat cíclic, aquest serà obert amb l'atac nucleofílic sobre un dels dos enllaços dels dos èsters presents. Aquest atac vindrà donat pel grup $-RO^-$ en el pas inicial. Posteriorment, serà el grup hidroxil unit a la cadena polimèrica qui realitzi aquest atac, prèviament havent-se ionitzat amb l'ajut del catalitzador. La cadena polimèrica actua com al radical R a partir del pas inicial, segons la fórmula esmentada en la figura 4.13.

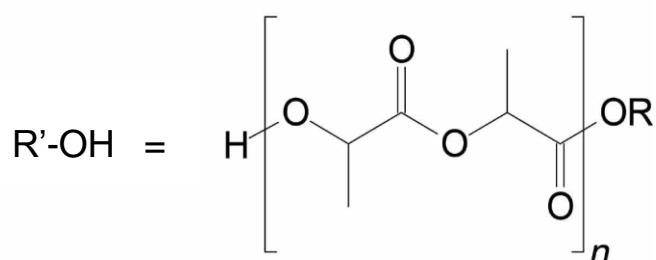


Figura 4.13. Valor del radical R' a partir de la reacció iniciadora.

Quan l'iniciador és aigua, ambdós enllaços d'oxigen estan units a àtoms d'H, de manera que de resultat final es tindrà un grup carboxílic i un grup hidroxil com a radicals. En el cas que es tingui un alcohol com iniciador, es té un grup hidroxil (igual que en el cas anterior) i en l'altre final de cadena un hidrocarbur. Un exemple comú és usar com a iniciador PEG. El resultat serà PEG-PLLA en el cas de polimeritzar amb L-lactida, que és el cas més comú.

En la figura següent es pot apreciar quin resultat de cadena es tindria en base a la configuració òptica dels centres quirals de la lactida [22]. Depenent de l'estereoisòmer que sigui la lactida s'obté un resultat o un altre:

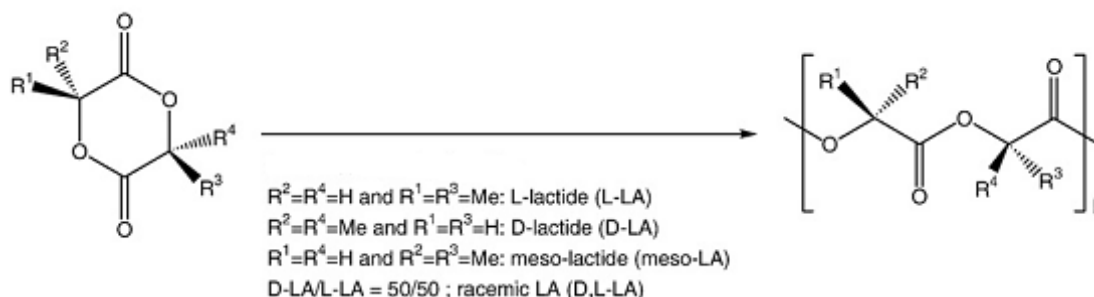


Figura 4.14. Configuració òptica de la cadena polimèrica depenent del grup corresponent als radicals R^1 , R^2 , R^3 i R^4 . *Me* correspon al grup funcional Metil i *H* al àtom Hidrogen.

Amb aquest mètode, ROP, es pot arribar a polimeritzar cadenes de PLLA de 10^6 g/mol a una temperatura de $160\text{ }^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ en menys de 5 hores. Per aquestes condicions cal una concentració de catalitzador entre 100 a 1000mg/L. Per la producció via policondensació aquests tres factors (temperatura de treball, temps i pes molecular final, que oscil·la entre 10^4 i $5 \cdot 10^4$) són els inconvenients i en el cas de ROP són les avantatges.

El gran desavantatge del ROP és la toxicitat del seu catalitzador. A l'usar un metall tòxic com és l'estany, no es podrà donar-li fins mèdics per causes lògiques. D'altra banda un altre inconvenient, també relacionat amb l'estany és l'alta polidispersitat que provoca (1,5 – 2). Aquesta polidispersitat és atribuïble a les reaccions secundàries que té el metall amb impureses presents en el medi i la lactida les quals formen noves espècies iniciadores de cadena.

4.4. Aplicacions

El gran ventall de possibles propietats que pot presentar l'àcid polilàctic, gràcies a les modificacions esmentades anteriorment, principalment la copolimerització o la mescla amb altres plàstics, el fan un gran candidat en un ampli nombre d'aplicacions.

Inicialment, la seva aplicació quedava restringida a l'àmbit mèdic degut a l'elevat preu del seu processat. Amb el temps, el camp d'aplicació s'ha vist augmentat, com per exemple en la indústria tèxtil o per embalatges. El sector on ha experimentat l'avanç més considerable ha

estat en la indústria d'envasos i embalatges, degut a les seves característiques biodegradables. D'aquesta manera el PLA es converteix en un candidat ideal per substituir els plàstics tradicionals com són el polietilè (PE) o el polipropilè (PP).

A dia d'avui, el mercat del PLA està focalitzat en dos grans sectors:

- Aplicacions biomèdiques.
- Sector industrial.

4.4.1. Aplicacions dins el sector de la biomedicina

Des dels inicis de la comercialització de l'àcid polilàctic, la biomedicina va ser el seu gran mercat. Gràcies al caràcter biocompatible i bioabsorbible es pot usar per fins mèdics, ja que no provoca cap mena d'infecció ni toxicitat. Tot i això, hi ha un estudi constant per la seva millora i desenvolupament en aquest camp.

Hi ha diferents camps d'aplicació dins del sector:

- *Creació d'estructures pel restaurament de teixits (fi majoritari)*

Es creen estructures en tres dimensions de manera que donin suport a un òrgan o teixit que requereixi un restaurament. L'objectiu d'aquesta estructura, a part de donar suport, és adreçar el creixement cel·lular per la conformació del teixit.

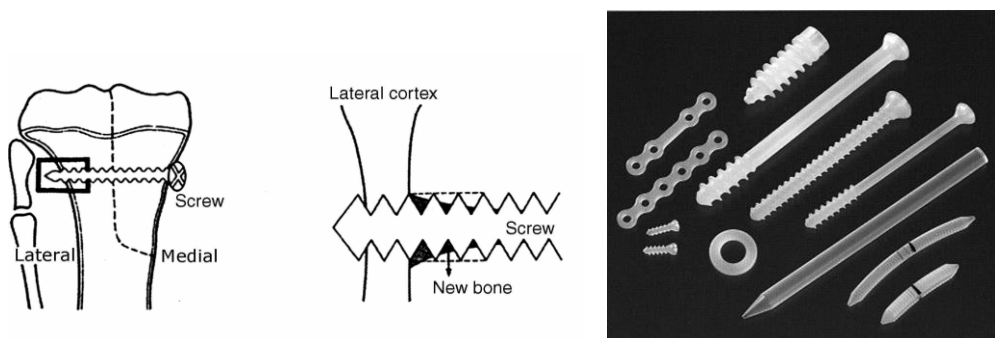


Figura 4.15. Exemples de claus d'àcid polilàctic i altres instruments usats en el sector biomèdic.

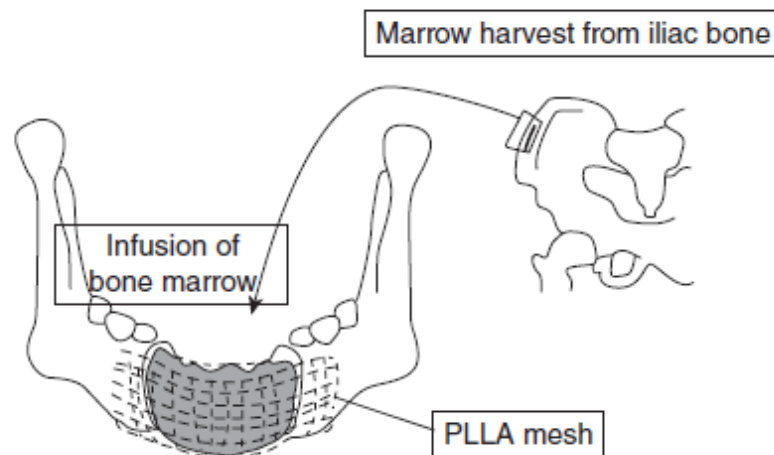


Figura 4.16. Exemple d'estructura de PLA com a suport de creixement de teixit [23].

S'ha de tenir en compte a l'hora de la seva construcció que estarà dins del cos humà, per tant, que pot interaccionar amb ell. D'una banda, s'ha de respectar el moviment de fluxos i partícules dins l'organisme deixant passar aquests pels porus del material. En cas de no fer-ho, es crearia una anomalia en l'hoste.

L'altre aspecte a tenir en compte és que el material no provoqui cap mena de toxicitat, inflamacions o al·lèrgies. Per evitar que hi apareguin s'han de realitzar modificacions sobre la superfície del PLA a l'introduir al organisme.

- Administració de fàrmacs

Normalment la ingesta de medicaments es fa via oral. Alguns d'ells, degut a la seva composició o potència, poden provocar efectes secundaris i/o patir una pèrdua d'efectivitat al reaccionar amb l'organisme abans d'arribar al seu destí. Des de mitjans del segle XX, s'està estudiant la viabilitat d'ús del PLA per desenvolupar el sistema d'administració d'aquests fàrmacs, d'una forma més controlada amb la implantació directa a l'organisme.

La complexitat de la normativa pel seu ús en humans i l'elevat cost de producció, per tal que es compleixi la normativa, fan que el creixement al mercat d'aquest mètode sigui lent, difícil i costós.

- Altres aplicacions

Gràcies a la bioabsorbibilitat del PLA, es pot usar per confeccionar sutures. El propi organisme degradarà el polímer amb el temps. Aquest temps ha d'estar controlat, ja que l'objectiu és la cicatrització del teixit. Per tant, el temps d'inici de la degradació ha de ser

superior al temps necessari per la cicatrització del teixit malmès. L'avantatge respecte altres materials és que no requereix intervenció quirúrgica posterior.

En alguns casos s'està estudiant la inserció del PLA (i altres materials biocompatibles) per la formació de pròtesis en comptes dels materials tradicionals per evitar problemes de toxicitats o reaccions immunològiques. Per aquesta possible aplicació la biodegradabilitat de l'àcid polilàctic seria un inconvenient. Per tal de dur-se a terme, s'hauria d'aplicar un tractament per elevar el temps de resistència a la seva degradació [23].

4.4.2. Aplicacions dins del sector industrial

La disminució progressiva del cost d'obtenció del PLA i la possibilitat de donar-li propietats diverses, a partir de modificacions sobre la temperatura de processat, cristal·linitat i pes molecular, el fan un material molt útil en diferents camps, esmentats tot seguit:

- *Embalatges:*

Inicialment, essent un material molt costós, només s'usava per aquells productes de gran valor afegit. Amb el pas del temps ha augmentat el seu ús en aquest camp, essent una de les direccions de mercat més potencials.

Un punt a favor del PLA, respecte altres materials, és la seva no toxicitat, és a dir, quan s'usa un material per embalatge, per productes alimentaris per exemple, s'ha de tenir en compte la transferència de substàncies entre ells. En el cas del PLA tota quantitat d'àcid làctic que pugui emigrar de l'embalatge al producte intern no serà superior a aquella que es troba per naturalesa en l'aliment.



Figura 4.17. Film d'embalatge d'àcid polilàctic.

La possibilitat de controlar les seves propietats mecàniques i la cristal·linitat, fan d'ell un material capaç de reemplaçar al PS o al PET (politereftalat d'etilè). A part de tenir

les mateixes propietats, té un baix impacte mediambiental. Alguns exemples d'ús del PLA són productes on la vida útil és molt efímera: films per aliments frescs, recipients per envasats o vaixelles d'un sol ús.



Figura 4.18. Envàs per aliments fabricat amb PLA.

Aquest últim cas és molt clarificador sobre la importància de la biodegradabilitat dels materials. Arreu del món hi ha una gran producció de productes per aquest ús, on la seva vida útil és molt curta. Conseqüentment, es generen enormes quantitats de residus. Si s'usen materials no biodegradables, com els polímers d'origen fòssil, amb el temps hi haurà una transferència de substàncies tòxiques a la natura.

Apart de la biodegradabilitat, el PLA té altres característiques que el ponderen per ser usat com a material de les vaixelles d'un sol ús, com per exemple gots o plats:

- No permet la transmissió de substàncies per la seva estructura, mantenint el sabor i l'olor de l'aliment, a més de permetre el seu ús per aliments greixosos i/o oliosos.
- Es pot segellar amb gran facilitat únicament amb l'aplicació deguda de calor sobre el punt d'interès.
- És imprimible. Es pot imprimir sobre el material, en 3D, logotips com informació sobre el material, el logotip de reciclatge o el nom de l'empresa fabricadora.
- L'impacte mediambiental és baix tant posterior a la seva vida útil com abans. Durant el seu processat es requereix una quantitat de combustible fòssil molt més reduïda que per els polímers tradicionals. Relacionat amb el seu procés de fabricació, cal fer esment al reduït nombre d'emissions d'espècies nocives a l'entorn.



Figura 4.19. Botella fabricada amb PLA de la marca comercial PRIMO®.

- *Adhesiu*

Com s'ha comentat en un dels apartats anteriors, l'àcid polilàctic es pot segellar fàcilment a l'aplicar certa calor gràcies a la seva baixa temperatura de transició vítria (T_g). Tenint en compte aquesta característica, es pot usar com a adhesiu. A temperatura ambient, el PLA presenta un estat sòlid i a relatives altes temperatures es reconstrueix tenint un aspecte líquid però altament viscos. Un altre material biodegradable que també s'usa per aquest fi és el midó. En l'actualitat el seu ús està bastant estès arreu dels països desenvolupats i en fase d'expansió en aquells països encara en vies de desenvolupament, com la Xina.

- *Indústria tèxtil:*

S'estan començant a reemplaçar les fibres sintètiques per fibres de PLA per la fabricació de roba, com samarretes o roba interior. Aquest polímer té una millor transpirabilitat que el cotó, un dels materials més usats en aquest camp. Les característiques principals del PLA per ser un bon substitut són:

- Baixa absorció d'humitat (peces de roba dedicades a la pràctica esportiva).
- Baixa inflamabilitat (recobriments de mobiliari d'interiors).
- Alta resistència a la llum ultraviolada (recobriments per articles en constant exposició al Sol, com mobiliari d'exterior o tendals).
- Baixa densitat (articles lleugers).

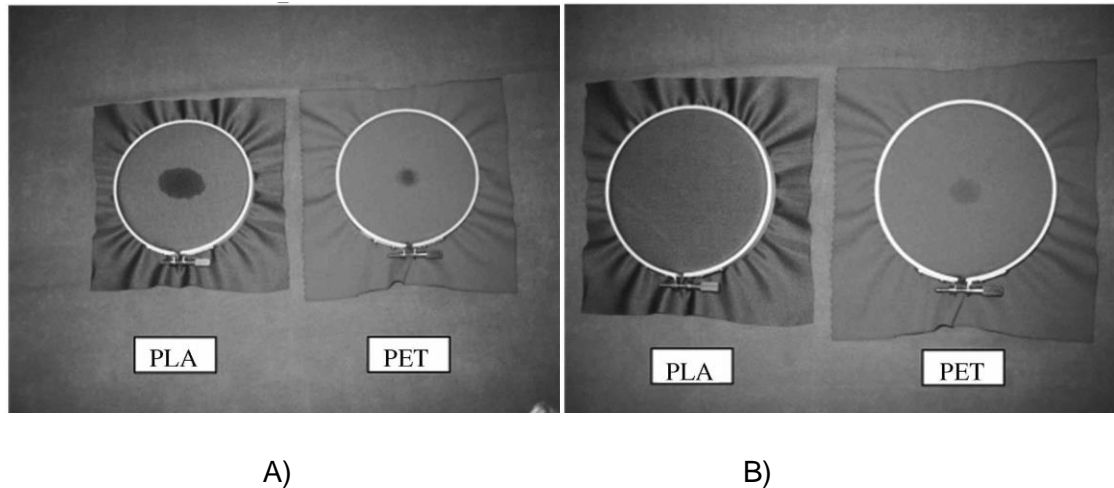


Figura 4.20. Estudi realitzat per comparar la transpirabilitat del PLA respecte el PET. En aquest estudi es diposita una gota d'aigua sobre les dos teles. En A) ha passat un minut des de l'inici de l'estudi i en B) 15 minuts [24].

- *Altres*

Hi ha alguns articles on s'usa PLA, però no es poden catalogar en cap categoria concreta del sector industrial. Algun dels seus fins són com a carcassa o estructura de subjecció formant part del xassís de motocicletes o automòbils com el para-xocs, gràcies a la seva alta resistència al xoc i a l'abradió.

4.5. REX – PLA

El REX-PLA (*reactive extrusion Poly(lactic acid)*) és un mètode de modificació del PLA a partir de l'extrusió reactiva, com molt bé diu el seu nom. L'objectiu d'aquest procés és la millora de la degradabilitat del PLA a partir de l'augment del pes molecular amb l'ajut d'un agent extensor. Aquest agent extensor de la cadena polimèrica, degudament triat, afavorirà unes reaccions envers unes altres en l'extrusor [26]. El resultat d'aquestes reaccions proporcionarà un polímer amb una resistència superior a la degradació envers el temps. A més a més, el REX-PLA té unes propietats mecàniques menys sensibles a l'exposició a elevades temperatures.

4.5.1. Procés d'extrusió reactiu

El procés d'extrusió reactiva té varis avantatges respecte aquells que podem tenir amb reactors discontinus. Com es pot apreciar en la figura 4.21, el procés d'extrusió reactiva és continu, és a dir, hi ha un constant flux d'entrada i de sortida de material. Al llarg del procés

reactiu entre els materials immersos hi ha un intercanvi de calor i de massa simultani durant tota l'estància al reactor. Aquesta característica del procés és elemental per comprendre el procés reactiu al llarg de la longitud de l'extrusor.

Un altre dels avantatges d'aquest procés és el control temporal del procés. Partint de la base que es coneix la cinètica de la reacció entre les espècies que actuen com a reactius, es pot modificar la velocitat de treball de l'extrusor, arribant així a un polímer resultant amb les propietats desitjades.

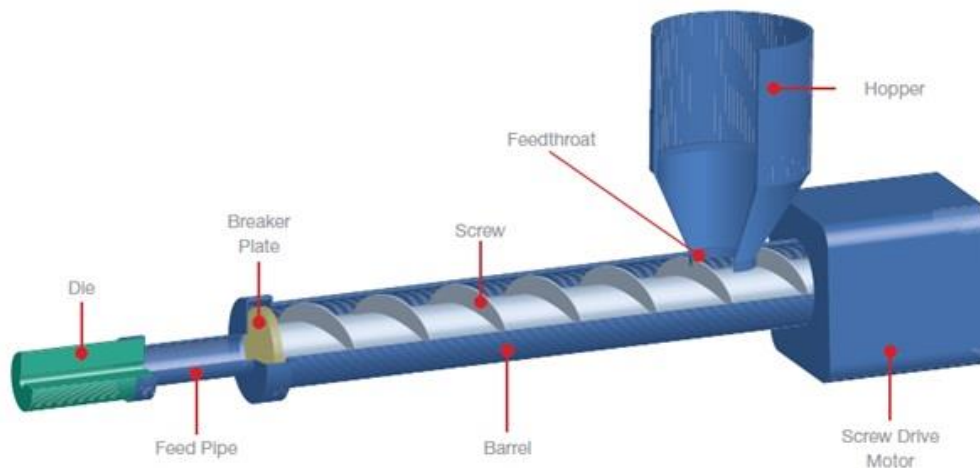


Figura 4.21. Procés d'extrusió reactiva.

En el procés extrusiu es poden usar tant un com dos fusells conjugats sense fi. En l'ús dels fusells conjugats hi ha un augment del control sobre el temps de residència amb el corresponent control sobre l'intercanvi de calor entre els diferents reactius. Aquest fet proporciona la capacitat d'obtenció d'un polímer final més homogeni. En el cas de treball amb fusells conjugats, es pot realitzar l'extrusió amb els dos fusells movent-se en el mateix sentit o en sentit oposat. En el procés de producció en sentit oposat, hi ha zones de l'extrusor on no hi haurà material reactiu. Aquest fet provoca que sigui necessari més temps d'extrusió per arribar al mateix producte [27].

Per aquestes raons, la producció de REX-PLA es fa amb dos fusells extrusors del mateix sentit de moviment. En la següent imatge es veu una representació d'aquests dos casos:

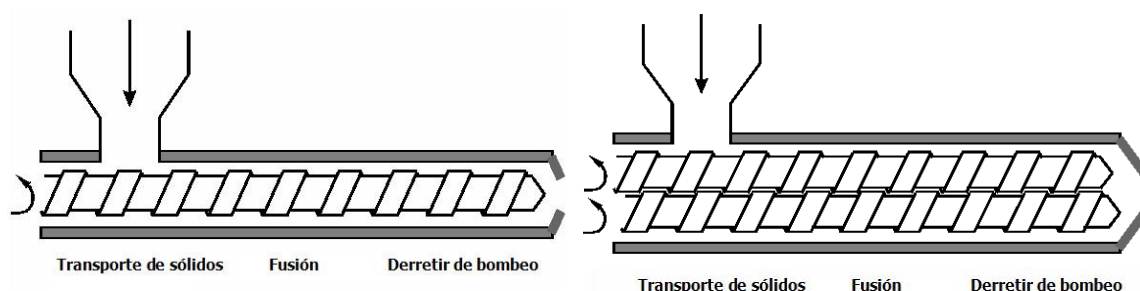


Figura 4.22. Extrusors amb diferents tipus de fusells. En el primer cas hi ha un fusell i en el segon 2 fusells conjugats amb la mateixa orientació de moviment [28].

4.5.2. Acció de l'agent extensor

Es sabut que el PLA és una substància que a altes temperatures pateix una degradació progressiva. Més gran serà la seva degradació com més baix sigui el seu punt de fusió, amb la conseqüent reducció de les seves propietats mecàniques. Per reduir aquest procés de degradació en l'extrusor, zona de treball a elevades temperatures, s'usa un agent extensor de la cadena. Aquest agent no evita la reacció de degradació, sinó que contraresta els seus efectes [26]. A mesura que es produeix la degradació del PLA, concepte que veurem àmpliament en apartats futurs, l'agent extensor unirà les cadenes degradades restaurant les seves propietats.

Està estudiat que els grups funcionals $-OH$ i $-COOH$, grups finals de la cadena polimèrica del PLA, reaccionen amb grups funcionals epòxids per catàlisi cíclica (obertura d'anell) com hem vist en l'explicació de l'apartat "*Polimerització per obertura d'anell*". Un dels agents extensors més usats és el SAMfE (*Styrene – Acrylic – multifunctional – Epoxide*), en català anomenat estirè glicidil acrilat [29]:

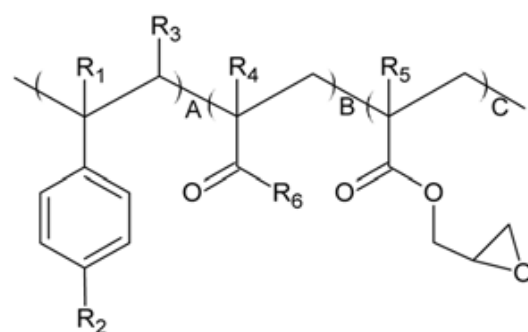


Figura 4.23 Molècula de SAMfE [26]

El procés d'extensió parteix de la unió de la cadena polimèrica i la molècula de SAMfE. L'obertura de l'anell per part de $-OH$, ja sigui del grup hidroxil o de l'àcid carboxílic, dona inici

a la reacció. Posteriorment a aquest primer pas s'unirà una altra cadena de PLA per obertura d'un altre anell de l'agent extensor obtenint una cadena de PLA de pes molecular $m + n$, essent cadascun d'ells el pes molecular de les cadenes unides a l'agent extensor. Seguidament es formarà una estructura amb diferents cadenes polimèriques de PLA [30].

En la següent imatge es pot apreciar la molècula de l'agent extensor i els resultats finals amb la reacció amb cadenes polimèriques de PDLLA:

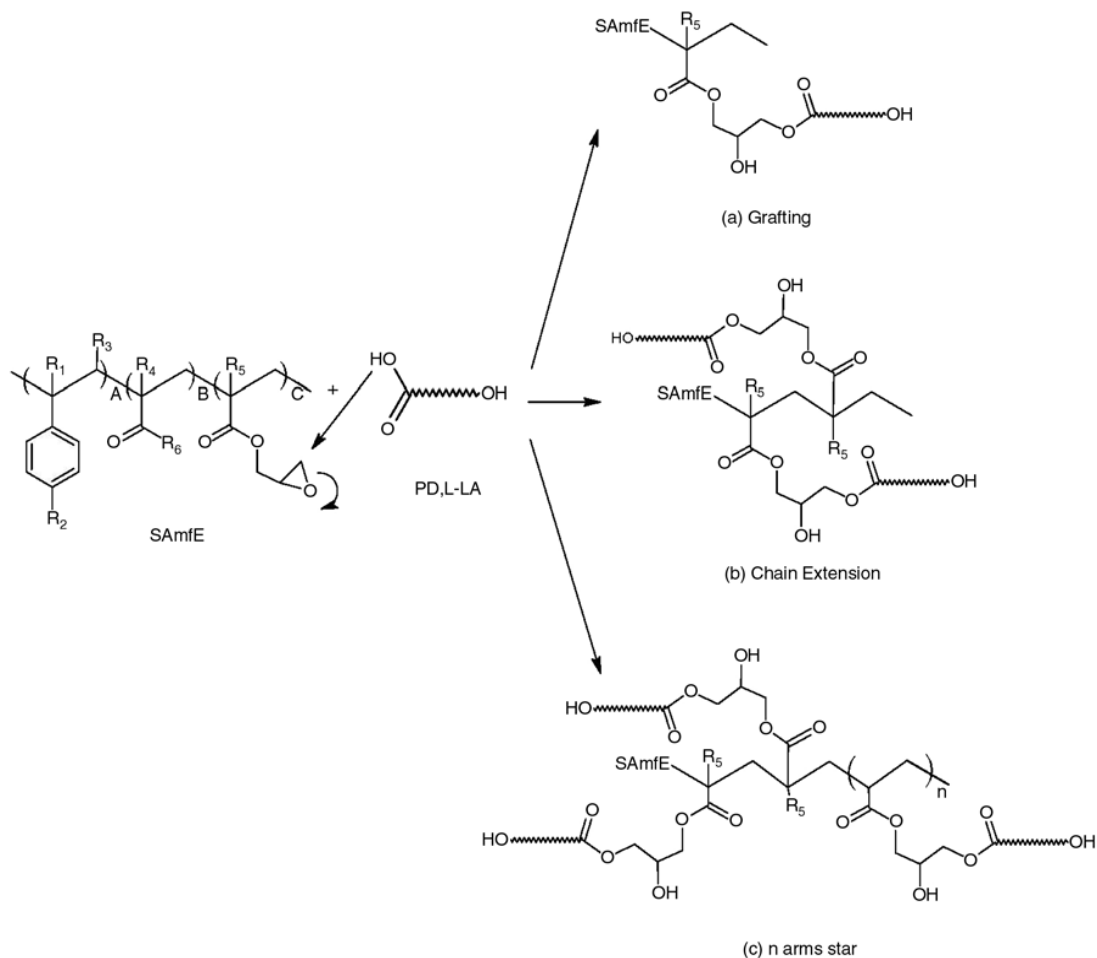


Figura 4.24. Resultat de la reacció entre l'agent extensor, SAmfE, i el PDLLA [26]

Posteriorment a aquestes formes polimèriques mostrades (a, b i c), se'ls hi uniran d'altres amb el mateix procés obtingut. Finalment, s'obtindran polímers de REX-PLA d'elevat pes molecular.

5. Mescles de plàstics

Un possible mètode per la modificació de les propietats d'un plàstic és mesclant-lo amb altres. L'objectiu d'aquest mètode és l'obtenció d'un plàstic que combini les propietats dels plàstics inicials a la mescla, les desitjades. El resultat de la mescla serà un material amb un gran valor, ja que pot ser destinat per funcions concretes.

Per dur a terme aquest mètode, a diferència de la copolimerització, cal que els materials reactius siguin polímers sinteritzats i no monòmers a sinteritzar. A causa d'aquest fet ens apareix un nou concepte rellevant sobre els plàstics a mesclar: la miscibilitat. En una mescla, els plàstics originals poden ser miscibles o immiscibles entre ells. Es diu que una barreja és miscible quan les cadenes dels diferents reactius conformen un polímer d'una sola fase homogènia. D'altra banda, quan el resultat de la mescla sigui un polímer de diferents fases (no homogènies), els plàstics originaris seran entesos com immiscibles.

Aquells polímers que siguin miscibles i que donin un resultat final amb una bona combinació de les seves propietats seran anomenats compatibles. En cas contrari seran anomenats incompatibles. La barreja de plàstics incompatibles formen un material que es laminarà al rebre impactes o petites tensions, ja que presenta dues o més fases diferenciades. Si aquestes fases no estan ben distribuïdes regularment es tindran unes propietats variants en diferents punts físics del material, com la viscositat o la polaritat.

Les mescles entre plàstics són majoritàriament immiscibles, però si es controla degudament la mescla, es pot arribar a tenir un polímer on es potencien les característiques "bones" dels precursors. Depenent de la proporció dels materials base de la barreja, el producte final s'assemblarà més a un o a l'altre (mescla de dos plàstics).

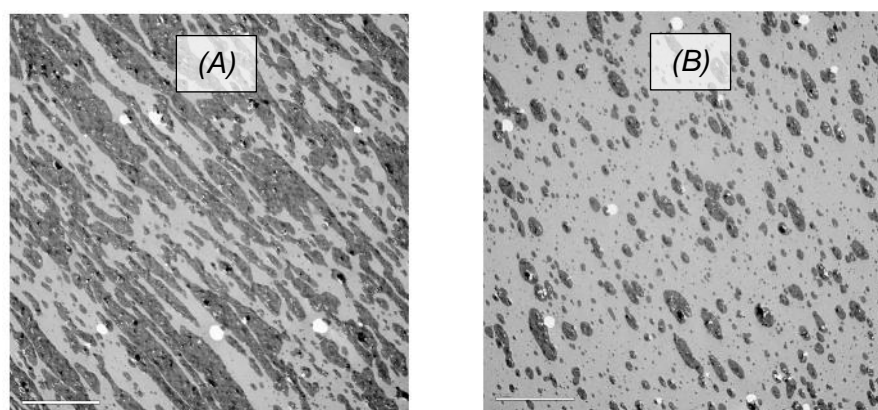


Figura 5.1. Dues mescles PLA/ABS. En (A) hi ha un 50% d'ABS i en (B) n'hi ha un 20%. El material representat en (A) té unes propietats més semblants al ABS que el que es veu en (B) [31].

Les mescles miscibles estudiades fins ara no tenen un futur molt esperançador, ja que no proporcionen materials amb millores significatives respecte als originals [32].

5.1. Mesclades de PLA amb altres plàstics

A l'hora de realitzar mesclades entre el PLA i altres plàstics s'han de tenir en compte certs factors que determinaran la viabilitat de la mescla. Per poder dur a terme la mescla entre plàstics, ambdós han d'estar en estat líquid per afavorir la barreja de les estructures moleculars. El factor principal que determina l'estat d'un plàstic és el punt d'ebullició (en el cas dels polímers amorfes és la temperatura de transició vítria). Per tant, la temperatura del procés de mescla ha de ser superior a la T_m (T_g) per poder dur a terme la barreja. La temperatura també té un límit superior: el PLA es degrada tèrmicament a més de 275°C [33] de manera que no es pot mesclar si la temperatura de treball no és inferior a aquesta.

L'altre paràmetre físic a tenir en compte si es vol un plàstic final amb una estructura el més regular possible, és la relació de viscositat entre els plàstics a barrejar. Perquè la dispersió sigui correcta envers al volum total, el valor relatiu de viscositat entre ells ha d'estar comprès entre 0.1 i 10.

Qualsevol plàstic que no compleixi aquests requisits físics, temperatura de treball i relació de viscositat, no és viable per ser mesclat amb el PLA. Partint de la base que la mescla és viable, que es compleixen els requisits físics, pot ser que la mescla no sigui rentable. Un exemple són les barreges amb plàstics no biodegradables. El material final pot no tenir el gran valor afegit del PLA: la biodegradabilitat.

A l'hora de barrejar el PLA amb altres materials, també s'ha de tenir en compte el contingut en aigua (o substàncies nucleofíliques) d'aquests plàstics. Ja sigui alt (amb més raó) o baix, cal procedir a un assecatament complert per evitar que hi hagi atacs nucleofílics i es trenquin les cadenes polimèriques del PLA, reduint així el seu pes molecular. Si aquest fet es produís, el material resultant tindria unes propietats "dolentes".

La majoria dels materials usats per ser mesclats amb PLA són termoplàstics. Un de molt comú és el midó. El midó és una substància natural que es troba en abundància a la natura. Té unes propietats semblants al PLA i una d'elles és la biodegradabilitat. El resultat de la mescla com cap esperar, té unes propietats semblants al PLA, però amb la introducció del midó a l'estructura s'aconsegueix reduir el cost de fabricació. [34]

A part del midó, s'ha estudiat la mescla del PLA amb molts polímers, tant biodegradables com no biodegradables, alguns d'ells amb resultats negatius. D'aquests últims, els més estudiats són poliolefines com el PE (augment de la ductilitat), polímers de base vinílica com el PS, que dona resultats pobres, acrilats com el polimetacrilat (PMMA) que augmenten la T_g o

elastòmers com el PIP (poli(cis-1,4-isoprè)) que proporciona un augment de la flexibilitat, [35]

Per part dels plàstics biodegradables, les mescles estudiades són aquelles on hi participen polianhídrids, polièsters alifàtics com el PGA (àcid poligalacturònic), que redueix la resistència a la degradació temporal o polímers de base vinílica com és el PVOH (polivinil alcohol), etc.

Altrament, el PLA també és mesclat amb plastificants. D'aquesta mescla s'obtiniran polímers amb una temperatura de transició vítria inferior a la del PLA i un augment de la seva ductilitat. Per obtenir canvis significatius es requereix una presència del 10% al 20% de plastificant però no superior, ja que provocaria una separació de fases. Els plastificants més usats són la lactida, el PEG, polièsters oligomèrics i esteramides. [35]

Aquest projecte s'ha basat en l'estudi de les mescles de PLA, més concretament REX-PLA, i ABS (acrilonitril butadiè estirè), de manera que ens focalitzarem en les propietats d'aquesta barreja, deixant de banda la resta.

5.1.1. ABS (acrilonitrile – butadiene – styrene)

L'acrilonitril butadiè estirè, més conegut com ABS (*acrilonitrile – butadiene – styrene*), és un termoplàstic d'estructura amorfa no biodegradable. Gràcies a les seves bones propietats és un material àmpliament usat a la indústria. Aquest polímer és el resultat de la copolimerització de tres monòmers.

- Acrilonitril (C_3H_3N)
- Butadiè (C_4H_6)
- Estirè (C_8H_8)

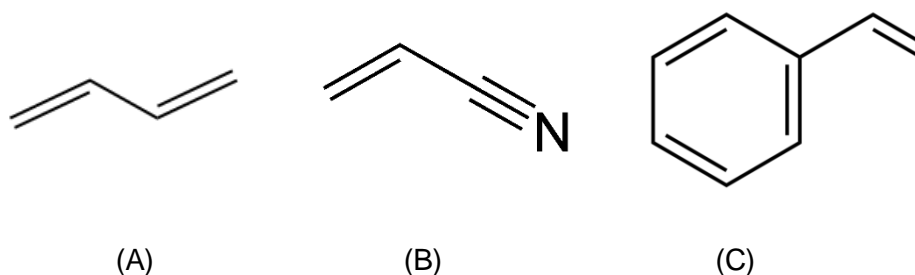


Figura 5.2. Monòmers de l'ABS: (A) Butadiè, (B) Acrilonitril i (C) Estirè.

Percentualment el component més abundant a l'estructura química és l'estirè, al voltant d'un 50% (+/- 10%). Depenent de les propietats que es desitgin el segon component amb més

presència serà l'acrilonitril (15-35%) o el butadiè (5-30%).

El resultat de la copolimerització és un ter-polímer amb una estructura bifàsica. Una d'elles, anomenada SAN (*styrene-acrilonitrile*), formada per la copolimerització entre l'estirè i l'acrilonitril formant una matriu continua. L'altra fase, denominada interna, està dispersa dins aquesta matriu i està conformada per les molècules de butadiè. De fet, l'ABS es pot considerar una mescla entre un polímer SAN amb butadiè.

La fase SAN té unes característiques semblants al PS: elàstica, transparent, rígida, dura i amb un mòdul elàstic elevat. El PS li proporciona al copolímer l'estabilitat i la precisió dimensional i l'acrilonitril el dota d'una gran resistència química i tèrmica. La fase formada pel butadiè aporta la resistència als impactes, solucionant la gran deficiència de la copolimerització SAN: la fragilitat [36].

Les propietats del material final variaran segons la proporció dels monòmers i la interacció entre les dues fases. En la figura 5.3 es poden veure resumidament les característiques que aporta cada monòmer al copolímer:

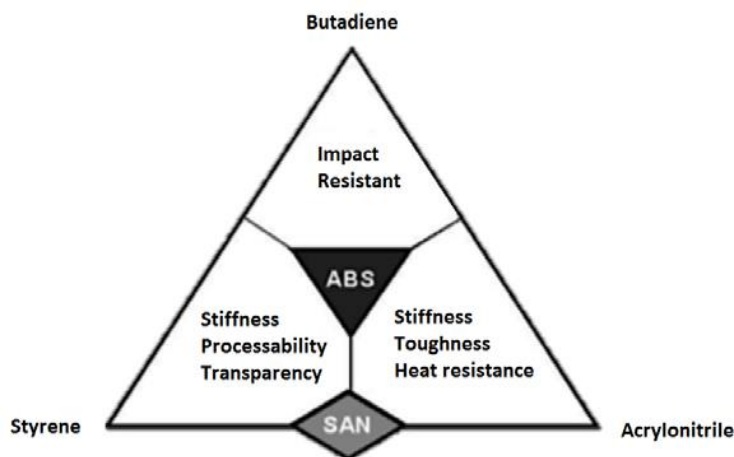


Figura 5.3. Propietats que aporta cada monòmer al material copolimeritzat [36].

5.1.2. Mescles de PLA amb ABS

La barreja entre ABS i PLA proporciona un augment de la duresa respecte el PLA inicial. El resultat de la mescla és un polímer de dues fases (PLA i ABS són immiscibles) com es pot comprovar en la figura 5.4. Per poder obtenir un material final adequat, la mescla ha d'estar controlada degudament sinó s'arribaria a un material amb propietats pobres i variables al llarg de la morfologia. Per millorar la regularitat de la mescla entre PLA i ABS, s'usen compatibilitzants. Aquests compatibilitzants ajuden a una millor distribució de les fibres de

cada material reactiu. En el cas mostrat en la figura 5.4, es pot veure la barreja obtinguda entre PLLA (50%) i ABS (50%) on en cada cas hi haurà una proporció diferent de compatibilitzant. A més compatibilitzant, més distribuïts estan ambdós materials [37].

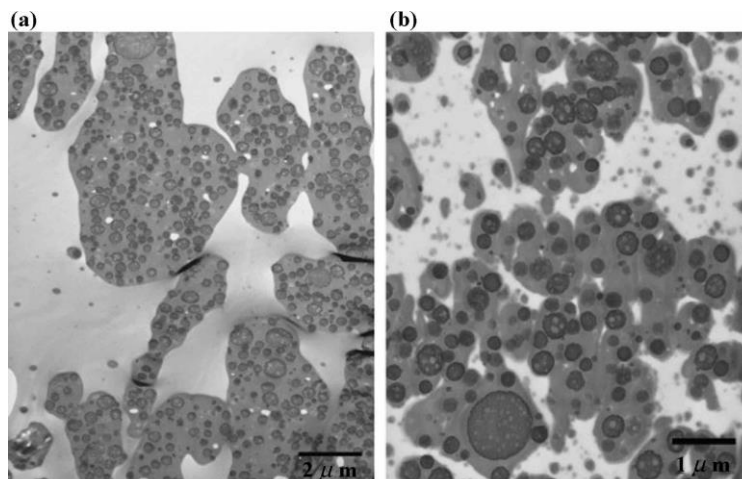


Figura 5.4. La proporció de compatibilitzant en les mescles de PLLA/ ABS al 50/50 són: (a) 0% compatibilitzant; (b) 10% de ABS (SAN) amb GMA(polimetacrilat de glicidili) ([38]

L'ABS és un polímer no biodegradable però amb unes propietats excel·lents per molts àmbits industrials. En canvi, el PLA és un plàstic biodegradable però les seves propietats no són les ideals per les aplicacions on s'usa ABS. La possible mescla entre aquests dos materials pot donar un material amb unes propietats ideals per la indústria amb el valor afegit de la biodegradabilitat.

En aquest projecte es realitza l'estudi sobre la biodegradabilitat del material resultant de la mescla entre REX-PLA i ABS. Les tres mostres rebudes pel Centre Català del Plàstic, tenien la mateixa proporció REX-PLA/ABS. La diferència resideix en la proporció de compatibilitzant mesclat amb ABS. En el cas d'estudi, aquest compatibilitzant serà anhidrid malèic.

L'anhidrid malèic, al ser molt reactiu, és un compatibilitzant ideal. És tant reactiu degut a l'alta reactivitat del doble enllaç i als dos grups carbonils (figura 5.5). L'ABS-g-MAH s'unirà millor al REX-PLA gràcies a la reacció entre els grups epòxids de les molècules de SAMfE amb els elements reactius del anhidrid malèic esmentats [39].

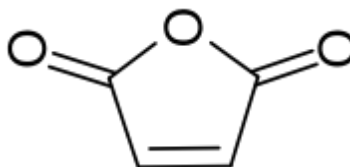


Figura 5.5. Estructura molècula anhidrid malèic [39].

6. Degradació i biodegradació

El concepte degradació està descrit per la ISO (*International Organization for Standardization*) i la ASTM (*American Society for Testing and Materials*) com:

“Procés irreversible que condueix a un canvi significatiu d’un material. Aquest procés comporta la fragmentació molecular i/o la pèrdua de propietats com el pes molecular, l’estructura o les propietats mecàniques. La degradació és conseqüència de l’efecte sobre el material de les condicions ambientals i es produeix en una o més etapes”

En el cas de la degradació de polímers, aquesta està composta per dos grans etapes: Desintegració i mineralització [40].

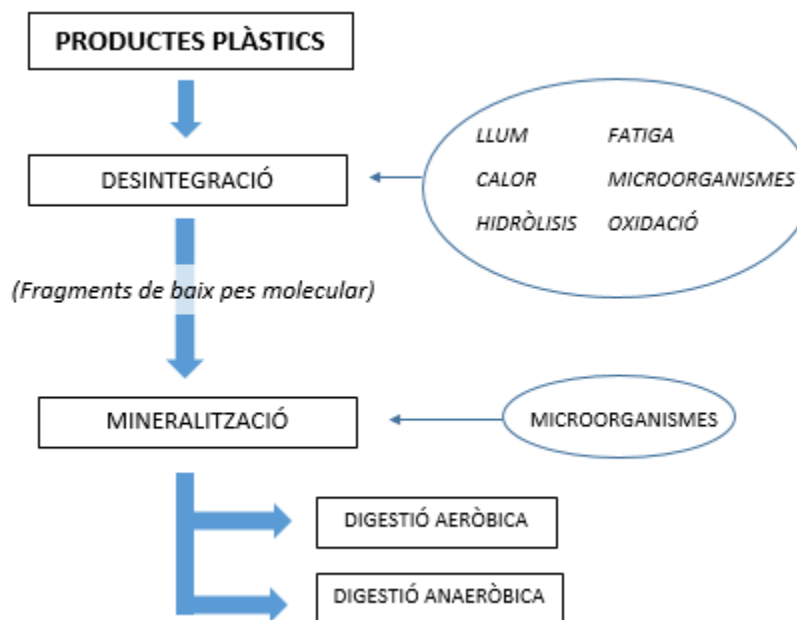


Figura 6.1. Diagrama de blocs del procés de degradació dels plàstics.

La primera etapa de degradació, com es pot veure en el diagrama adjunt, té efecte sobre la pèrdua de les propietats mecàniques, com seria una pèrdua de la flexibilitat, les propietats físiques (canvi en la mida del material) i les propietats químiques, com pot ser el trencament d’enllaços i la pèrdua de pes molecular com a conseqüència d’aquest trencament.

Aquesta fase es produeix per l’acció de diversos agents mediambientals sobre el material. La fatiga, la calor, l’exposició a la llum, l’oxidació, la hidròlisi (catàlisi per part de molècules d’H₂O) i/o l’atac de microorganismes (mitjançant exoenzims) són els factors que provoquen, independentment o conjuntament, la pèrdua de les propietats esmentades.

Al finalitzar la primera etapa, les partícules del polímer hauran reduït considerablement la seva dimensió, al d'una mida propera o menor a la considerada com oligòmer. Aquest procés de pèrdua de pes molecular per trencament dels enllaços de la cadena s'anomena fragmentació.

La segona etapa, anomenada mineralització, es fonamenta en la digestió de les partícules resultants de la primera fase per part de microorganismes. Aquest fenomen es pot produir tant en condicions aeròbiques com en anaeròbiques. En ambdós casos, hi haurà presència d'H₂O com a producte de la digestió. Amb presència d'O₂ (via aeròbica) s'obté CO₂ i en cas d'absència (via anaeròbica) s'obté CH₄.

El procés de mineralització és un procés molt lent i no sempre serà complet, ja que molt cops romandrà una part del material sense degradar-se, que es denominarà com a matèria residual [41].

6.1. Degradació abiòtica

Es defineix un procés de degradació com a abiòtic quan no hi ha presència de microorganismes. La resta de factors degradants, factors abiòtics, adrecen al polímer a una debilitació estructural. Doncs, la degradació abiòtica es pot usar com a iniciació de la degradació total d'un plàstic [42].

Partint d'aquesta absència i coneixent els altres factors mediambiental, es tenen en compte diferents tipus de degradació.

La degradació per efecte de la llum és resultat de la fotosensibilitat que presenten certs materials. L'energia que aporten els fotons pot provocar inestabilitats en les molècules. En productes comercials és comú l'addició d'impureses fotosensibles per accelerar el procés de degradació, com per exemple bosses o material per empaquetament d'aliments [43, 44]. Per poder determinar l'efecte degradatiu per acció de la fotoionització, la luminescència o la radiació tèrmica s'usen les reaccions de Norris [45]. Una d'aquestes reaccions, Norris II, presenta la ruptura de cadenes polimèriques envers l'acció de la llum. Aquesta reacció és útil per l'estudi de la degradació de cadenes polimèriques.

La degradació per fatiga o per acció d'agents mecànics com forces de tracció, compressió o cisalla inicien la degradació del plàstic de forma microscòpia. Amb l'avanç del temps i la constant aplicació d'aquestes forces, la degradació inicial de nivell molecular passarà a ser de nivell macroscòpic, on es comencen a presentar resultats visuals [46].

Un altre factor influent en la degradació abiòtica és l'aplicació de calor sobre el material. Tenint en compte que els plàstics tenen un punt de fusió relativament baix, a l'estar exposat a elevades temperatures (superior a T_m), estan en estat líquid. En aquest estat, les cadenes es trenquen obtenint mobilitat i canvis significatius sobre les propietats característiques. Doncs, el punt de referència sobre aquest tipus de degradació és la temperatura de fusió, en el cas de polímers cristal·lins i semicristal·lins. Si el polímer a degradar té una estructura amorfa, com s'ha explicat en apartats anteriors, a partir de la temperatura de transició vítria, aquest comença a presentar una desorganització estructural, per tant, canvis en les seves propietats.

Els últims factors importants degradadors abiòtics són els agents químics presents a l'ambient. Un d'ells és l'oxigen. L'oxidació és el tipus de degradació més agressiva i efectiva. El procés d'oxidació es base en l'atac de les molècules d' O_2 sobre els enllaços covalents de les molècules del material, produint radicals lliures.

L'acció de l'aigua sobre el material és l'altre agent químic que influeix en la degradació abiòtica. Ens centrarem especialment en aquest cas, ja que és l'estudiat en el projecte.

6.1.1. Degradació Hidrolítica del PLA

La hidròlisis, no enzimàtica, a l'igual que l'oxidació, és un mètode de degradació química dels plàstics. Perquè un polímer sigui degradat mitjançant l'acció d' H_2O , es requereix que aquest contingui enllaços covalents que puguin ser trencats per atac nucleofílic del grup $-OH$ de l'aigua. Un exemple d'enllaços d'aquest tipus són els que presenten les amides, els anhídrids o els èsters, com és el cas del PLA. Els altres condicionants per la hidròlisis són el pH, la temperatura, la hidrofobicitat i el temps.

S'han realitzat diferents estudis sobre la degradació hidrolítica del PLA amb pH diferents. En aquells medis on hi ha un pH bàsic el temps de degradació és menor que en medis àcids . Tot i això en ambdós casos la hidròlisis serà més ràpida que en un entorn de pH neutre [47,48]:

- pH bàsic:

La degradació es pot produir en dos punts de la cadena. Si es realitza a l'extrem de la cadena pot ser explicat per una transesterificació intramolecular. Es produeix un atac electrofílic per part del grup hidroxil del final de l'estructura sobre el segon grup carbonil. Al separar-se de la cadena, aquesta estructura conforma una molècula de lactida que serà hidrolitzada donant com a resultat dos molècules d'àcid làctic.

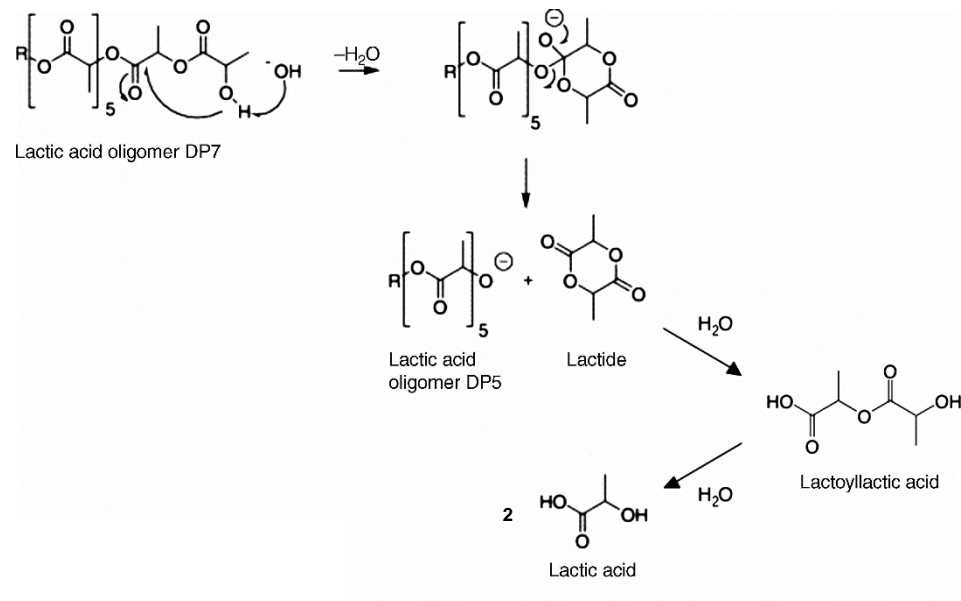


Figura 6.2. Degradació per hidròlisi del PLA sobre l'extrem de la cadena polimèrica en medi bàsic [49].

L'altre camí de degradació és atacant una posició aleatòria de la cadena. Es du a terme l'atac sobre un C unit a un O a partir d'un enllaç èster. Seguidament s'hidrolitza aquest enllaç donant lloc a dos cadenes de "m" i "n" pesos moleculars, on la suma de "m" i "n" és el pes molecular de la cadena prèvia a la hidròlisi.

- pH àcid:

A l'igual que en medis bàsics, la degradació hidrolítica del PLA en medi àcid es pot produir en dos punts diferents. En cas de realitzar-se sobre l'extrem de la cadena, es produeix una protonació (H^+) sobre el grup hidroxil, que crearà un pont d'hidrogen entre aquest i el grup carbonil més pròxim. Posteriorment es produeix la catàlisi de l'enllaç d'èster mitjançant la hidròlisi, alliberant una molècula d'àcid làctic de la cadena polimèrica.

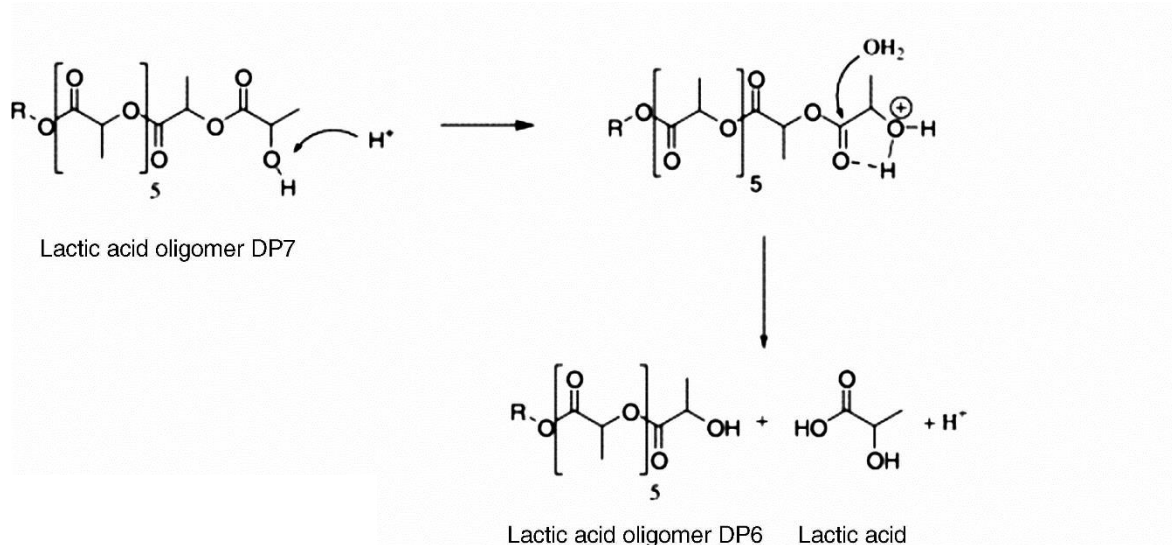


Figura 6.3. Degradació per hidròlisi del PLA sobre l'extrem de la cadena polimèrica en medi àcid [49].

Una protonació sobre un carboni aleatori, unit a un O mitjançant un enllaç èster, també condueix a la hidròlisi de la cadena, donant com a resultat dos cadenes polimèriques on la suma dels seus pesos moleculars dóna el de la cadena prèvia a l'atac.

Un polímer cristal·lí o semicristal·lí, com és el cas del PLA isotàctic i sindiotàctic respectivament, ofereix més resistència a la degradació per acció d'agents químics que aquells plàstics amorfs (PLA atàctic). Aquesta diferència es basa en el fet que una estructura molecular organitzada limita la difusió d'aquests agents, frenant l'acció de degradació per hidròlisi (o oxidació en el cas de O_2) en la part interna de la seva estructura.

6.2. Biodegradació

S'entén com biodegradació, el tipus de degradació on hi ha activitat biològica, amb o sense presència d'agents abiòtics. Generalment, quan es parla de biodegradació, es fa referència a l'acció microbiòtica sobre el material a degradar. Els microorganismes sintetitzen unes proteïnes anomenades enzims, proteïnes que afavoreixen reaccions específiques reduint la seva energia d'activació (E_a). Aquests enzims són molt eficaços però a altes temperatures es desnaturalitzen, perdent tota capacitat d'actuació.

Les propietats dels plàstics, primàries (hidrofilia, hidrofòbia i superfície) i les secundàries (T_g , T_m , mòdul d'elasticitat, conformació i cristal·linitat) condicionen l'efecte dels enzims microbiòtics sobre la seva estructura. Altrament, les característiques de la superfície del polímer també

condicionaran el grau de biodegradabilitat del plàstic. La presència d'additius o plastificants a l'estructura dóna un augment de resistència a la biodegradació del material [50].

El pes molecular també és un factor important: A més pes molecular, major serà la dificultat de degradació per part dels microorganismes. Si es tenen cadenes llargues, aquestes no poden travessar la membrana cel·lular del bacteri i ser digerit pels endoenzims [51]. Si la cadena presenta aquestes condicions es requereix l'aportació d'agents abiòtics o enzims extracel·lulars, també anomenats exoenzims, per l'acceleració de la seva degradació. Una vegada les cadenes tenen un pes molecular menor, tal que oligòmers o dímers, podran ser assimilades per l'agent biològic i degradades en la seva totalitat, produint font d'energia pel seu creixement cel·lular.

L'estructura cristal·lina també té un paper important en el grau de biodegradabilitat d'un plàstic. Una estructura amorfa presenta més espais intermoleculars buits, susceptibles a ser omplerts per microorganismes amb la conseqüència de la seva acció natural. Amb un augment de la cristal·linitat hi haurà una disminució del grau de biodegradació.

La temperatura de fusió també influeix en el grau de biodegradabilitat: com més elevada sigui més resistent serà el plàstic a ser biodegradat.

El procés de biodegradació consta de 3 passos essencialment: biodeteriorament, biofragmentació i assimilació.

6.2.1. Biodeteriorament

Aquesta primera fase de la degradació biològica es focalitza en la debilitació de la capa superficial dels polímers. L'acció es du a terme per microorganismes com fongs, protozous o bacteris. Les condicions ambientals, com la humitat o la contaminació, ponderaran l'efecte degradatiu sobre les propietats químiques, físiques i mecàniques de la superfície [52]

Hi ha tres camins per realitzar el biodeteriorament polimèric:

- Enzimàtic:

Hi ha certs polímers com el PVC (clorur de polivinil) que presenten vulnerabilitat a la biosíntesi de lipases, esterases, ureases o proteases [51]. Amb la presència de certs factors (cations a la matriu polimèrica i coenzims biològics), els enzims responsables d'aquesta fase de la biodegradació poden trencar els enllaços específics.

- Mecànic:

La concentració de microorganismes a la superfície de la matriu polimèrica i unes condicions adequades per el seu creixement, poden induir a la variació de propietats intrínseques del material, com la mida dels porus. Un tipus concret de microorganismes, filamentosos, poden adreçar el seu creixement cap a l'interior de la matriu a través dels porus. Aquest creixement indueix a l'aparició d'esquerdes en el material i el conseqüent trencament amb el pas del temps [53].

- Química:

Aquests tipus de biodeteriorament es pot donar a partir de diferents reaccions gràcies a l'acció bacteriana. Depenent el tipus de bactèria/microorganisme pot usar composts inorgànics (com amoníacs o nitrats) com a font d'energia i electrons o substrats orgànics com a font de C, energia i electrons. En ambdós casos, hi ha una formació d'espècies resultants del procés: àcid nítrós, nítric o sulfúric en el cas d'ús d'inorgànics i en el cas d'ús d'orgànics àcid oxàlic, glucònic i fumàric entre d'altres.

A partir d'hidròlisi enzimàtica i abiòtica s'allibera àcid succínic, adípic, làctic de diversos polímers, com per exemple el PLA. Amb una prèvia introducció d'aigua a la matriu polimèrica s'inicia el procés de degradació amb la creació de oligòmers i monòmers. Amb l'avanç d'aquesta degradació apareixeran porus a l'estructura de la zona degradada. A l'igual que l'estructura, el pH de la zona degradada també variarà a conseqüència dels àcids resultants de l'acció dels microorganismes. Aquests àcids erosionaran la superfície de contacte del material. Els àcids orgànics són una de les principals causes de deteriorament biològic, més eficients que els d'origen mineral [54].

Un altre tipus de biodeteriorament químic és l'oxidació.

El biodeteriorament de termoplàstics, com el PLA, pot procedir-se per dos vies diferents: Erosió en bloc ("*bulk*") o erosió superficial. Les grans diferències entre elles són la zona d'erosió del material i la pèrdua o no de pes molecular.

En el primer cas, "*Bulk erosion*", l'erosió parteix del trencament d'enllaços, arribant a la separació de petits fragments polimèrics del material, canviant així tant l'estructura com el pes molecular. Aquesta catàlisi és provocada per agents químics o radiacions, però en cap cas per acció d'enzims. La dimensió dels enzims impossibilita que aquests puguin penetrar a la matriu. En el cas de "*Surface erosion*", tot i haver-hi una pèrdua de matèria, el pes molecular i l'estructura es mantindrà constant. Els microorganismes poden participar en la degradació superficial, al igual que els altres agents abiòtics.

L'erosió es produirà principalment a la superfície del termoplàstic quan la velocitat de difusió dels agents químics és inferior a la del trencament d'enllaços. En cas contrari la gran majoria d'erosió es produirà en bloc [55].

6.2.2. Biofragmentació

La fragmentació (biològica) és un pas necessari per la possible degradació total de les cadenes polimèriques d'alt pes molecular. Degut a la diferència dimensional de les cadenes i les cèl·lules microbiòtiques, no es pot produir una digestió, ja que la cadena no pot travessar la membrana cel·lular, per causes òbvies. Per tal que es pugui produir l'assimilació del material per part dels microorganismes, es procedeix a reduir considerablement el pes molecular, fins arribar a obtenir oligòmers, dímers o monòmers.

A part de la fragmentació via agents abiòtics, es pot arribar a aconseguir també amb l'ús d'agents biològics:

- Hidròlisi enzimàtica:

Aquest mecanisme de fragmentació està dividit en dos fases. Inicialment s'uneix l'enzim al substrat polimèric per una posterior catàlisi hidrolítica. Els enzims que realitzen aquesta tasca són cel·lulases, amilases i cutinases. Aquests enzims són sinteritzats per microorganismes d'alta presència en el sòl.

- Oxidació enzimàtica:

Aquest fenomen es produeix en aquelles zones on hi ha una gran dificultat d'acció biòtica, com són les zones polimèriques d'alta cristallinitat o hidrofòbiques. Els enzims que realitzen aquesta tasca, les oxidoreductases, contenen àtoms d'oxigen a la seva estructura. Gràcies a aquesta presència es poden formar alcohols o peròxids, depenent si n'hi ha un o dos àtoms d'O, els quals són menys difícils de fragmentar. Altres transformacions són catalitzades per peroxidases que adrecen a molècules de menor dimensió. L'acció d'actuació d'aquests enzims es dona entre una molècula de peròxid i un grup acceptador d'electrons, com és el cas dels grups fenol, amino, carboxil o alifàtics [56]

- Oxidació radicalar:

L'acció d'oxidació radicalar es dona a terme quan la molècula a degradar té una alta polaritat, ja que un alt caràcter higroscòpic afavoreix l'atac biològic. Aquesta elevada polaritat es deu a la presència de grups hidroxil, carbonil o carboxílic a la cadena. Les

reaccions d'oxidació entre aquests grups i els enzims biològics produeixen en molts casos radicals lliures que condueixen a reaccions en cadena, accelerant el procés de degradació.

6.2.3. Assimilació

L'assimilació és l'única etapa biodegradativa on hi ha una integració real d'àtoms dins les cèl·lules microbianes. Àtoms provinents dels fragments de plàstic parcialment degradat [57]. Aquesta integració proporciona als microorganismes les fonts necessàries d'energia, electrons i elements com carboni, oxigen, nitrogen,... per la formació de l'estructura cel·lular. El procés d'assimilació permet el creixement i la reproducció a partir del consum de nutrients resultants dels polímers.

Prèviament a aquesta fase és probable que el material a degradar hagi passat per altres fases de degradació, ja siguin de caràcter biòtic o abiòtic. En el cas de molècules d'elevat pes molecular serà necessari una prèvia fragmentació per tal de disminuir la mida de les molècules polimèriques i permetre l'entrada al organisme a través de la membrana cel·lular. A l'interior de la cèl·lula, aquestes molècules es veuran oxidades mitjançant vies catabòliques, produint ATP (*adenina trifosfat*) i elements constitutius de l'estructura cel·lular.

Depenent de les capacitats microbiòtiques per créixer en condicions aeròbiques o anaeròbiques, existeixen tres vies catabòliques per l'obtenció d'energia precisada per mantenir l'activitat cel·lular, l'estructura i la reproducció:

- Respiració aeròbica:

Es du a terme en aquells microorganismes que són capaços d'usar l'oxigen com a acceptor d'e⁻ finals. Perquè es pugui realitzar calen substrats que s'oxidin.

Primerament, es produeix una quantitat d'energia limitada a partir de les rutes catabòliques bàsiques com són la glicòlisi o la beta-oxidació. Posteriorment, les fosforilacions oxidatives produeixen més quantitat d'energia a partir del transport d'e⁻ que redueixen l'oxigen a aigua [58].

- Respiració anaeròbica:

Aquells microorganismes que no són capaços d'usar l'oxigen com acceptador final d'e⁻, han d'utilitzar molècules inorgàniques com a receptors finals d'e⁻, com per exemple NO³⁺, Fe³⁺, SO₂⁻⁴ o CO₂ per la producció de molècules d'ATP [59]. Les vies catabòliques usades són les mateixes que en el cas de la respiració aeròbica.

- Fermentació:

Hi ha altres microorganismes que no són capaços de dur a terme transport d'electrons, per tant no poden usar ni oxigen ni altres molècules inorgàniques com acceptadors finals d'aquests electrons. L'única via per produir energia és la fermentació, que es defineix com un procés d'oxidació incompleta. A partir de molècules orgàniques sinteritzades per la pròpia cèl·lula actuen com acceptadors d'electrons. Els productes de la fermentació poden ser minerals o composts orgànics que s'excreten al medi ambient com per exemple etanol, acetats o diòxid de carboni [59].

Aquests productes resultants de la fermentació poden ser usats com a fonts d'energia per altres microorganismes, els quals si poden realitzar una oxidació completa (respiració aeròbica o anaeròbica) ja que aquests productes presenten poder reductor. Els minerals alliberats per fermentació no tenen cap risc mediambiental, però els composts orgànics secretats poden presentar certs nivells d'exotoxicitat

6.3. Biodegradació de l'àcid polilàctic.

De tots els mecanismes i mètodes biodegradatius exposats en aquest tema, el PLA és afectat per alguns d'ells.

Com tots els polímers termoplàstics, les condicions estructurals (cristal·linitat, estructura química primària, conformació, forma de la peça,...) determinen el grau de biodegradació. El grau de cristal·linitat és el factor més determinant. Les cadenes sinteritzades a partir de monòmers purs o de la meso-lactida oposaran més resistència a la degradació, tant biològica com abiòtica, que les cadenes més amorfes, sinteritzades per mescles de monòmers amb diferents configuracions òptiques.

L'atac degradatiu, ja sigui per acció d'agents químics o per l'atac enzimàtic, té lloc en els enllaços èsters de la cadena. El nombre final d'oligòmers després del procés biodegradatiu es pot arribar a saber amb el nombre d'aquest tipus d'enllaços que hi ha presents en la cadena principal. El procés biodegradatiu es pot separar en tres passos, com s'ha explicat en l'apartat anterior.

Inicialment hi ha una depolimerització de la cadena, però no amb una pèrdua considerable del pes molecular. Posteriorment aquests fragments es seguiran depolimeritzant presentant oligòmers de baix pes molecular i àcid làctic. Finalment, com a últim pas, l'àcid làctic és converteix en diòxid de carboni i aigua mitjançant l'acció microbiòtica. El percentatge total de la degradació del PLA es pot mesurar amb la quantitat de CO₂ emesa.

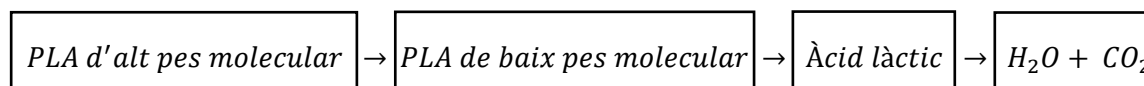


Figura 6.4 Diagrama de blocs procés de degradació PLA.

La biodegradació del PLA es pot donar per dos vies : enzimàtica o no enzimàtica (hidròlisi). El procés degradatiu es pot donar tant en el centre de les cadenes (més comú) com en el final, tenint més o menys efecte sobre la pèrdua de pes molecular. En l'interior de l'estructura el grau de degradació serà superior degut a l'efecte autocatalític que presenta el grup carboxílic.

Per part de la degradació enzimàtica, els diferents microorganismes, presents en el sòl, que són capaços de degradar el PLA es poden veure a la llista següent [51]:

- *Fusarium moniliforme*
- *Penicillium roquefort*
- *Amycolatopsis sp.*
- *Bacillus brevis*
- *Rhizopus delemer*

7. Tècniques d'estudi de la degradació del PLA

Per estudiar la degradació de l'àcid polilàctic es poden dur a terme diferents tècniques. Cada tècnica realitza un estudi sobre un factor concret de la mostra a analitzar. Depenent del resultat obtingut es podrà fer una valoració sobre la degradació soferta pel material analitzat.

Hi ha varies tècniques aplicables a l'estudi de la biodegradació però en aquest projecte n'hem utilitzat 4. Aquestes tècniques s'expliquen en els següents punts.

7.1.1. Pèrdua de massa

Per tal de fer un anàlisi quantitatiu de la degradació de les mostres és de gran interès veure la variació de la massa al finalitzar l'experiment respecte la massa inicial d'aquestes. Degut al petit valor del pes presentat per les mostres es necessita l'ús d'una bàscula de gran precisió. Aquest instrument de mesura ens proporciona un resultat de dècimes de mil·ligram.

L'estudi de la pèrdua de massa es realitzarà a partir de la diferència de pes de les 2 mesures realitzades. La primera mesura del pes de la mostra es realitzarà prèviament a la seva introducció al reactor. La segona al finalitzar l'experiment. Per no fer una mala lectura del pes és imprescindible un correcte assecat de la mostra i així evitar que el pes de les molècules d'aigua influeixin en el resultat.

A mesura que s'avança en l'experiment es pot comprovar la tendència a la degradació de les mostres amb l'augment, o no, de la diferència de massa entre les lectures de les mostres.

7.1.2. Cromatografia per gel (GPC)

L'estudi realitzat sobre una substància per cromatografia per gel, també coneguda com GPC (*Gel Permeabilization Chromatography*), reporta la dimensió de les seves partícules. Aquest mecanisme està compost de dos fases: la fase estacionària (gel contingut a la columna de separació) i la fase mòbil (mostra a analitzar). La cromatografia per gel es basa en la interacció d'ambdues fases. El temps de romanència de la fase mòbil dins la columna de separació serà variant, ja que depèn de la dimensió de les seves partícules: com més gran sigui la molècula, passarà per menys porus del gel i la seva retenció serà inferior al cas de les de dimensió més petita.

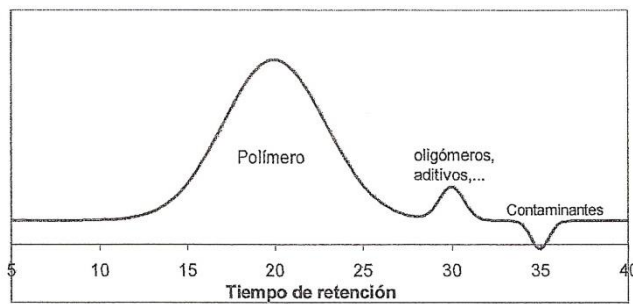


Figura 7.1. Temps de retenció relatiu entre polímers, oligòmers i altres molècules de dimensió més petita.

La mida de les partícules (longitud de les cadenes polimèriques) s'expressa a partir del pes molecular. Aquest, en el cas dels polímers, s'entén com la suma del pes molecular de totes les unitats repetitives (UR) que els conformen. Per tant, aquelles cadenes polimèriques amb menys UR tindran un pes molecular inferior.

Degut a la aleatorietat en la formació de cadenes polimèriques, mai es tindran polímers on les seves molècules siguin 100% iguals, en concepte de dimensió. Aquest fet demanda la utilització de l'estadística per establir un valor mitjà com a pes molecular per a la mostra d'estudi. Segons la mitjana estadística usada es poden obtenir diversos valors per un mateix concepte. Els que usarem en el nostre anàlisi són:

- Pes molecular mitjà numèric (M_n):

$$\overline{M}_n = \sum X_i * M_i = \frac{\sum N_i * M_i}{\sum N_i} \quad (eq. 7.1)$$

- Pes molecular mitjà en pes (M_w):

$$\overline{M}_w = \sum W_i * M_i = \frac{\sum W_i * M_i^2}{\sum W_i * M_i} \quad (eq. 7.2)$$

On:

X_i : fracció molar de la molècula i

N_i : nombre total de molècules i

M_i : pes molecular de la molècula i

W_i : fracció massica de la molècula i

Habitualment, hi ha certa diferència entre ambdós valors mitjos. Les molècules de gran dimensió no ponderen tant en la mitjana numèrica (M_n) com ho fan en la mitjana en pes (M_w). D'aquesta manera, veient la relació entre les dos mitjanes es pot entendre la variació de mides de les molècules. Aquesta relació s'anomena polidispersitat (PD):

$$PD = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (eq. 7.3)$$

A més proximitat a 1 del valor de PD, més igualtat en la mida de les partícules. D'altra banda, també podem veure-ho amb una representació gaussiana. Com més ampla sigui la corba més desigualtat hi ha entre la dimensió de les partícules:

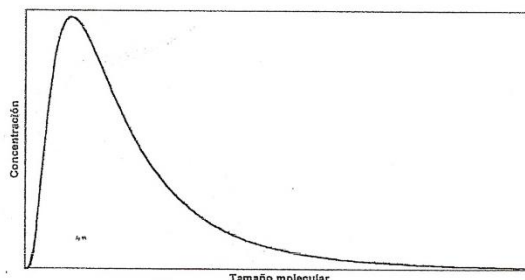


Figura 7.2. Representació del pes molecular d'una mostra amb una corba gaussiana.

7.1.3. Espectroscòpia infraroja (IR).

L'espectroscòpia infraroja, o més genèricament esmentada IR, és la branca de l'espectroscòpia que treballa en la part infraroja de l'espectre electromagnètic. Aquest espectre llegeix les freqüències de vibració característiques de la rotació i vibració de les molècules. A partir de les lectures espectroscòpiques d'IR es poden determinar els enllaços intramoleculars, ja que s'associen a les freqüències vibracionals/rotacionals obtingudes. A més, a partir del valor obtingut de transmissió/absorbància es pot saber la quantitat de massa atòmica dels enllaços llegits i la força d'aquests enllaços.

L'espectroscòpia infraroja es pot dividir en tres bandes freqüencials de lectura: propera, mitjana i llunyana. El rang de lectura mitjana, que comprèn des de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , permet determinar l'estructura rotacional i vibracional de la molècula.

Per realitzar una lectura d'espectre en aquest rang es procedeix a l'emissió d'un feix de llum infraroja, la qual interacciona amb els enllaços de les molècules de la mostra a estudi. Aquesta interacció provoca una alteració vibracional reportada en valors freqüencials.

Cada molècula té un espectre característic, de manera que no es poden confondre dos molècules diferents, tot i tenir una estructura semblant. Un bon exemple d'aquesta constància és el material d'estudi en aquest projecte, el PLA. En la següent figura es pot apreciar els espectres de diferents tipus d'àcid polilàctic: diferents estructures cristal·lines i diferents

conformacions. En tots els casos es veu una gran semblança, tots contenen la majoria de pics inversos principals. La gran diferència recau en la intensitat del pic de cada estructura.

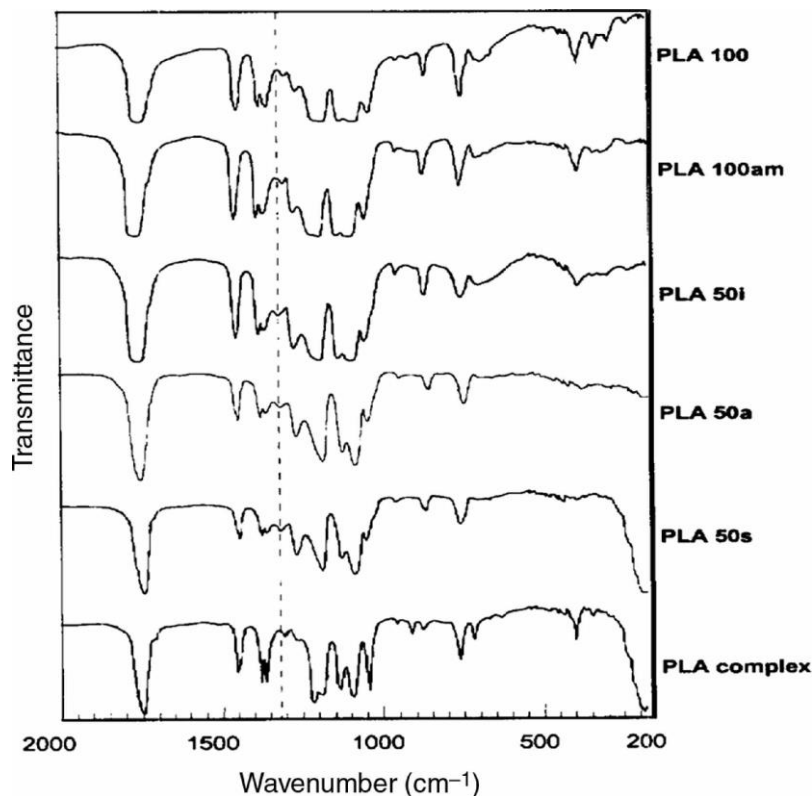


Figura 7.3. Espectre IR de diferents estructures de PLA.

Llegenda:

PLA 100:	semicristal·lí	PLA 50a	atàctic
PLA 100am	amorf	PLA 50s	sindiotàctic
PLA 50i	isotàctic	PLA complex	esterocomplex

7.1.4. Total Organic Carbon (TOC).

Es defineix com “*Total Organic Carbon*” o TOC, la quantitat absoluta de carboni unit a un compost orgànic en una dissolució. En el cas d'estudi, el medi no és propici per l'habitat de microorganismes, així que tota quantitat de C orgànic és resultant de les mostres introduïdes.

A mesura que les mostres d'àcid polilàctic es comencen a degradar apareixeran molècules de menys dimensió d'aquests i seguidament aquestes passaran a formar oligòmers i monòmers d'àcid làctic.

Abans de realitzar l'anàlisi del TOC és molt important fer un filtratge previ de les mostres per evitar fer malbé la instrumentària. Els filtres usats en aquest projecte han estat de 0,45 µm. Tota partícula superior dimensionalment a aquest valor no ha estat tractada en l'anàlisi, de manera que només els oligòmers i els monòmers restants seran valorats en l'estudi. Per tant, els resultats mostraran únicament el progrés de degradació a partir de l'aparició d'aquests mides de molècules.

El procés d'estudi del carboni total per part de la maquinària consta de diferents parts. Inicialment es pren una petita mostra de la dissolució present al vial. D'aquesta mostra se n'evaporarà l'aigua present deixant únicament les espècies amb C, les quals seran cremades. El CO₂ resultat de la combustió s'analitzarà a partir d'espectres IR relacionant-lo amb el C orgànic (TOC). Aquelles espècies que restin després de la combustió seran enteses com C inorgànic. (IC).

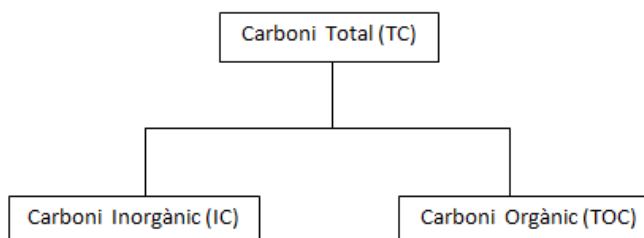


Figura 7.4. Esquema de la repartició de tipus de carboni en molècules.

Al igual que en les tècniques anteriors, és important l'ús de blancs (aigua destil·lada) durant el transcurs dels anàlisis.

El resultat d'aquest anàlisi ha de servir de suport als altres realitzats per dos motius concrets. El primer d'ells és perquè no es té en compte la primera fase de la degradació dels plàstics a estudi, la desintegració. L'altre, degut al cost que suposaria, no s'ha realitzat un anàlisi per cada mostra, sinó pel medi que contenia un conjunt de cinc mostres. Aquestes cinc mostres són del mateix material però el temps d'estància al reactor varia entre elles, ja sigui de 1 a 5 setmanes o de 6 a 10 setmanes de residència.

8. Mètodes i materials

Els materials utilitzats en aquest projecte han estat l'ABS, esmentat anteriorment, i una variant concreta d'àcid polilàctic, usada per la formació del REX-PLA: *PLA 4032 D*

El PLA 4032D, fabricat per l'empresa NatureWorks®, és un copolímer resultat de la polimerització dels isòmer L i D amb una relació 24/1. (96% L + 4% D). Aquesta proporció i la morfologia aplicada a l'article, li donen unes excel·lents característiques per ser aplicat com a embalatge o empaquetament per aliments. En la següent taula es poden veure els valors d'algunes de les seves propietats:

Taula 8.1. Propietats PLA 4032 D

Proporció de l'isòmer L	96%
Punt de fusió (T_m)	210 +/- 8 °C
Temperatura transició vítria (T_g)	55 °C
Densitat	1,24 g·cm ⁻³
Pes molecular mitjà (M_w)	200000 g·mol ⁻¹

Per contrastar la degradabilitat de la mescla ABS mesclat amb PLA, el Centre Català del Plàstic (CCP) ens ha proporcionat tres mescles. Les tres mescles tenen un 70% de REX-PLA 4032D (d'ara en endavant anomenat únicament PLA) i un 30% d'ABS. El factor diferencial entre elles és la quantitat de ABS amb anhidrid malèic (compatibilitzant). Per tenir una referència de velocitat de degradació, apart de les mescles també s'estudia la degradabilitat en medis aquosos abiòtics del PLA i l'ABS. Tot seguit es pot veure una taula resumint les característiques proporcionals de cada material a estudi:

Taula 8.2. Materials estudiats en el projecte.

REX-PLA / ABS / ABS & anhidrid malèic
100 / 0 / 0
70 / 30 / 0
70 / 27 / 3
70 / 24 / 6
0 / 100 / 0

8.1. Assaig de degradació hidrolítica *in vitro*

Aquest procés d'estudi de la degradació hidrolítica del PLA, ABS i les mescles d'aquests *in vitro*, ha seguit en termes generals les normatives ISO 13781:1997 *Poly(L-lactide) resins and fabricated forms for surgical implants -- In vitro degradation testing* [60] i ASTM F1635 – 11 *Standard Test Method for in vitro Degradation Testing of Hydrolytically Degradable Polymer Resins and Fabricated Forms for Surgical Implants* [61]. Per dur-lo a terme, s'ha disposat de diferents reactors on es dipositaven les mostres dels materials a estudi. Aquestes mostres, les quals es dipositaven a temps zero, s'han extret una a una cada setmana. Al cap de deu setmanes d'iniciar l'experiment, es tenien deu mostres, on cadascuna havia estat una setmana més en el reactor que l'anterior, essent d'una setmana el temps de residència de la primera.

Per realitzar l'estudi, degut a les mides dels reactors, les deu mostres de cada material s'han distribuït en dos reactors, on el primer contenia les que s'extraïen de la 1^a a la 5^a setmana i el segon les de la 6^a a la 10^a.

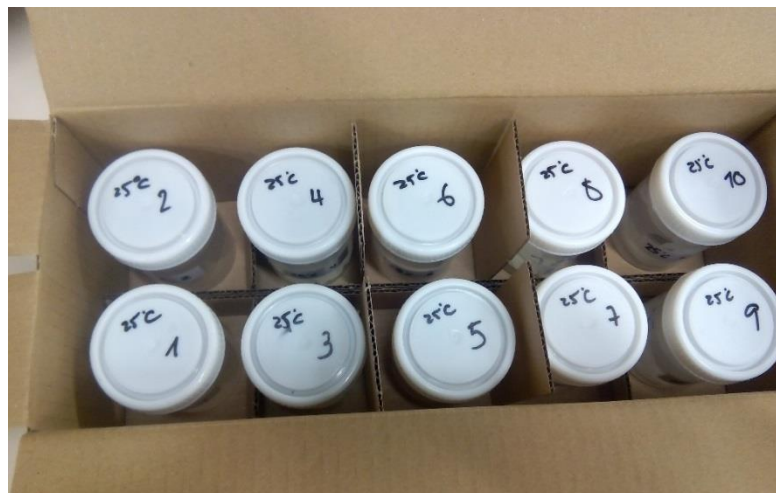


Figura 8.1. Reactors que contenen les mostres dels materials a la temperatura de 25°C

Els reactors contenien inicialment 100 mL de dissolució aquosa. Amb el pas del temps, les mostres absorbien certa quantitat d'aigua i en el moment de la seva extracció hi havia una quantitat que a l'estar adherida a la seva superfície, també es perdia. Per tal de no variar les condicions de l'entorn, setmana rere setmana, es controlava la quantitat romanent i en cas de ser inferior a 100 mL es procedia a omplir-lo amb aigua destil·lada fins a aquest nivell.

En el projecte, s'ha volgut determinar si la temperatura té algun pes en la degradació hidrolítica abiòtica. Per tal de comprovar-ho, s'ha fet el mateix estudi a 4 temperatures diferents: 25°C, 37°C, 48°C i 60°C. Per mantenir una temperatura constant s'han usat estufes.

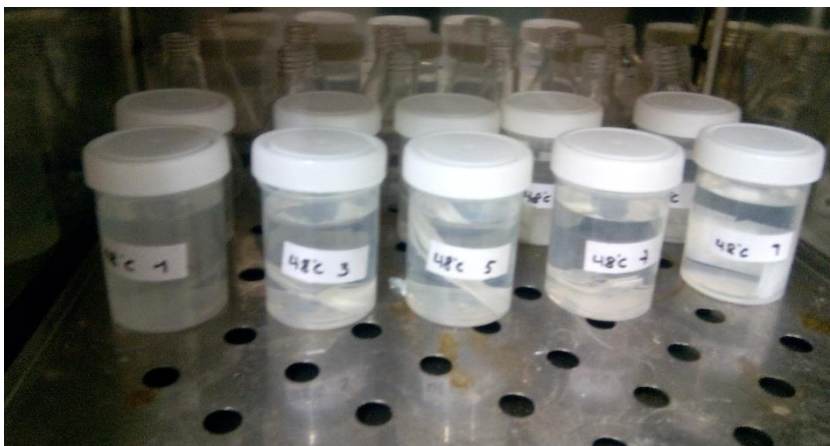


Figura 8.2. Reactors que contenen les mostres dels 5 materials a analitzar en una estufa on la temperatura és de 48°C.

Taula 8.3. Distribució dels materials en els reactors.

<i>Número del reactor</i>	<i>Material</i>
1	PLA
2	PLA
3	mescla 70/30/0
4	mescla 70/30/0
5	mescla 70/27/3
6	mescla 70/27/3
7	mescla 70/24/6
8	mescla 70/24/6
9	ABS
10	ABS

Degut a que 60°C és una temperatura relativament alta, els reactors usats per aquestes mostres eren de vidre.

8.2. Preparació de les mostres

8.2.1. Preparació mostres inicials

De les mostres rebudes per part del CCP, només tres d'elles, les mescles dels dos materials, tenien una morfologia adequada per la realització del projecte. Els altres dos materials a estudi, PLA i ABS, no tenien la morfologia desitjada, de manera que es va procedir a la formació de films.

Tant per un cas com per l'altre, la peça es va fragmentar en bocins i submergir en CHCl_3 per la seva dissolució. Al disminuir la mida dels fragments, es va reduir el temps de dissolució del material en el dissolvent. Després de completar-se la solució dels plàstics, es procedia a vessar la solució sobre una superfície cristal·lina intentant obtenir una capa el més homogeneïtzada i regular possible, per tal d'evitar un augment del nombre de factors determinants de la degradació. En el cas d'obtenir zones més gruixudes que altres, al fer l'estudi es podria comprovar que les parts més gruixudes presenten menys degradabilitat, ja que és més difícil que l'aigua arribi a tota l'estructura de la peça.

Aquest últim pas es realitzarà a la campana d'extracció per evitar la inhalació de CHCl_3 , que com es pot veure a la fitxa de seguretat, situada a l'ANNEX II, és irritant.

24 hores més tard, després d'una evaporació completa del dissolvent, es preparen les mostres per la seva inserció als reactors. Per als 5 materials que es disposa en el treball es realitza el mateix procediment. La mida de les mostres ve condicionada per la dels reactors i és aproximadament de 6x1,5cm i 7,5x2cm, en el cas de les mescles i els plàstics preparats per nosaltres respectivament. La variació de la dimensió es resultat de la mesura del seu pes. Cada mostra presenta un pes de 400 +/- 50 mg.

Per poder diferenciar les mostres dins el reactor, se'ls ha realitzat uns petits talls com a trets característics. Aquests talls en forma de triangle, s'han realitzat en un dels costats de longitud més gran.

Taula 8.4. Codi de caracterització de les mostres.

Número del reactor	nº talls	setmana d'extracció
senar	0	1 ^a
	1	2 ^a
	2	3 ^a
	3	4 ^a
	4	5 ^a
parell	0	6 ^a
	1	7 ^a
	2	8 ^a
	3	9 ^a
	4	10 ^a

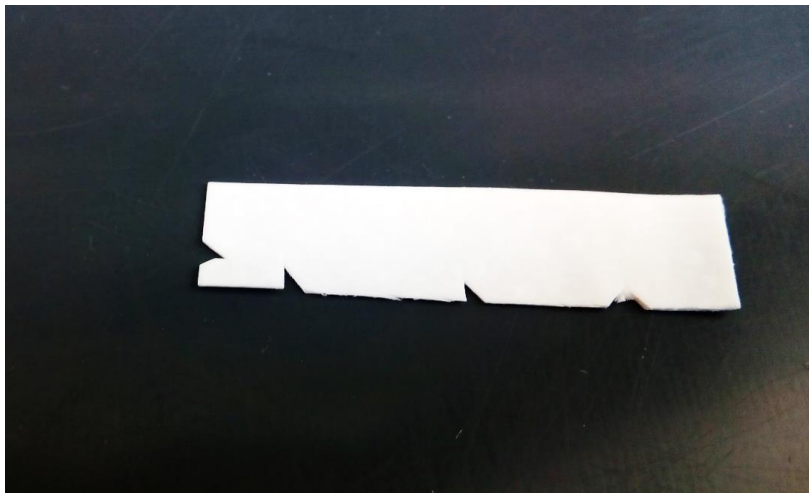


Figura 8.3. Mostra representativa de la caracterització emprada.

Durant l'espera per l'evaporació del cloroform, s'aprofita el temps per preparar la dissolució mare utilitzada en el projecte. La dissolució usada com a entorn està formada per: Aigua destil·lada, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i NaN_3 .

Les proporcions necessàries per una dissolució de 1 L i per una de 5L, la usada en el treball, es pot trobar en la taula següent:

Taula 8.5. Components emprats per realitzar la dissolució mare.

<i>Aigua destil·lada</i>	1L	5L
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,25 g	16,25 g
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6,665 g	33,325 g
NaN_3	0,1 g	0,52 g

La presència de NaN_3 evita la formació de microorganismes i la dels fosfats manté constant el pH a un valor pròxim al pH neutre, 7.

Amb dissolució i mostres preparades s'ha procedit a l'inici de l'estudi.

8.2.2. Preparació de les mostres per avaluar la pèrdua de pes

A l'extreure les mostres del reactor, aquestes contenen certa quantitat de dissolució que han absorbit o que simplement estava adherida a la seva superfície. Per tal d'evitar mesures errònies, s'ha realitzat el següent procediment.

Primerament, per esborrar tota senyal de dissolució, la mostra extreta es submergia deu minuts en un reactor amb aigua destil·lada. Seguidament, s'assecava superficialment amb paper higiènic. Totes les mostres extretes es dipositen en una zona poc humida, sense corrent d'aire i cobertes de paper per tal que l'aigua residual s'absorbís i/o s'evaporés. Al cap de cinc dies es procedeix a mesurar el pes de les mostres.

8.2.3. Preparació de les mostres per espectroscòpia IR

Per realitzar un bona lectura de l'espectre IR de les mostres es procedeix amb el següent tractament.

Cada mostra a analitzar es dissolia en cloroform (CHCl_3) degut a que no interfereix en la lectura cromatogràfica per la posterior formació de films. La proporció de la dissolució és de 50 grams de solut per 1 L de dissolvent. Degut a la mida dels vials, s'han agafat 75 mg de la mostra, tallats meticulosament i es dissolen en 1,5 mL de cloroform. Quan la dissolució s'ha homogeneïtzat es diposita sobre un cristall on es crea un film de dimensions $9 \times 9 \text{ cm}^2$.

És de gran importància que el film tingui el mínim gruix possible. Com a més gruixut sigui el film, menys nítida serà la lectura i no es podrà diferenciar tant clarament el valor d'absorbància per cada freqüència. També és de gran importància que el film tingui un gruix regular en tota la seva àrea.

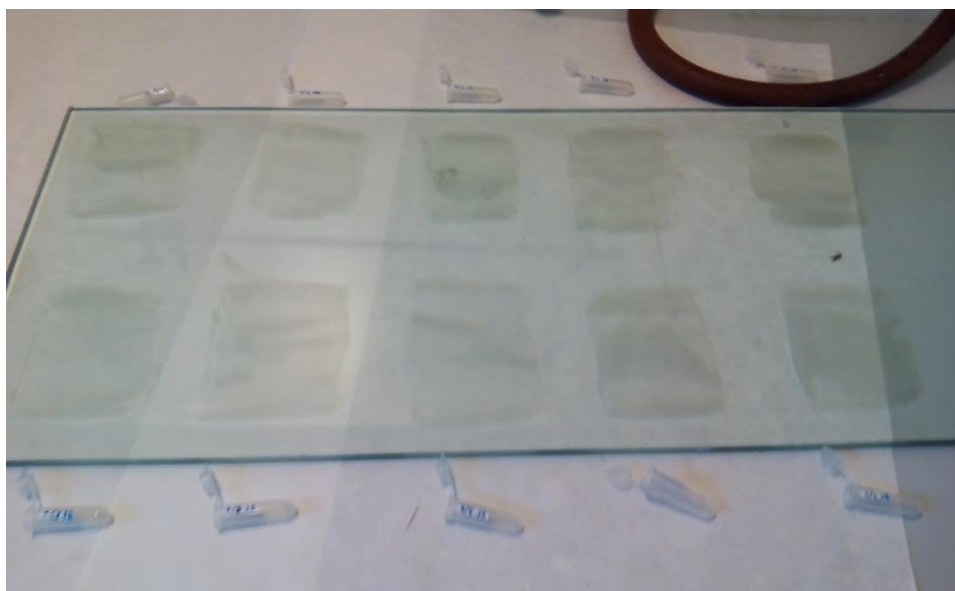


Figura 8.4. Films formats per analitzar-se per espectroscòpia IR.

Quan s'inicia cada tanda d'anàlisi és imprescindible fer un anàlisi "buit", és a dir, sense mostra. Això es fa per determinar la composició de l'aire i eliminar-la de les lectures de les mostres.

8.2.4. Preparació mostres per GPC

Per realitzar l'estudi per GPC ha calgut diluir les mostres. És necessari que es trobin en aquest estat, perquè com molt bé expressa el nom de la fase, ha de tenir mobilitat.

El dissolvent triat ha estat el cloroform (CHCl_3), a l'igual que per l'estudi per espectroscòpia IR. La proporció correcta de dissolució és de 2 grams de solut per 1 L del dissolvent. Degut a la mida dels vials usats s'ha decidit preparar les solucions amb 3 mg de solut per 1,5 mL de dissolvent. Previ a la seva preparació, és recomanable netejar els vials amb cloroform per eliminar restes d'anàlisis previs.

Per tal de detectar possibles errors de lectura de l'instrument, és necessari crear mostres de CHCl_3 (blancs) i patrons. L'anàlisi d'aquests blancs es realitza intercalats amb les mostres reals. A més de l'ús d'aquests blancs, al ser un mètode indirecte (no s'obté el resultat directe del resultat) cal realitzar un calibratge a l'instrument.

8.3. Equips d'anàlisi químic

8.3.1. Equip GPC

El cromatògraf emprat per realitzar l'anàlisi per cromatografia per gel és un *Agilent Technologies 1260 Infinity* i amb l'ajut del software "*Agilent ChemStation*" s'han pogut exposar els resultats. Aquest instrument està equipat amb una bomba quaternària, un degasificador, un injector automàtic, un detector de rajos UV visible i un detector d'índex de refracció. En el següent diagrama de blocs es pot veure el recorregut del procés d'anàlisi:

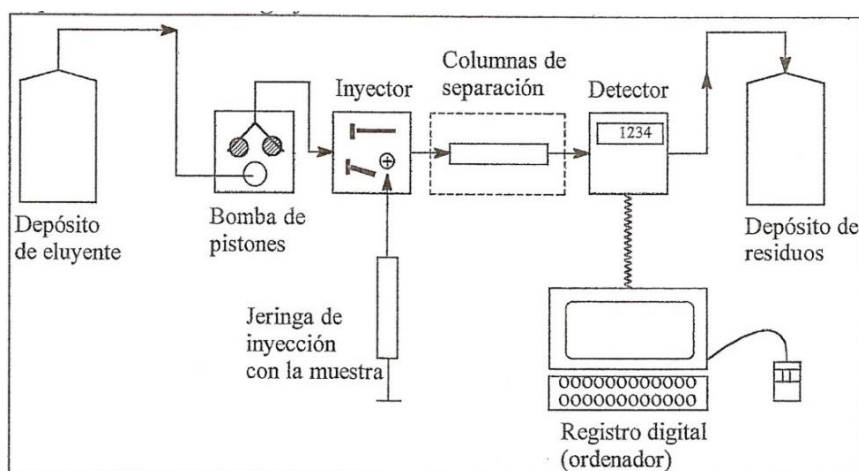


Figura 8.5. Esquema d'un cromatògraf.

8.3.2. Equip espectroscòpia IR

Per la lectura de l'espectre infraroig de les mostres de l'experiment, s'ha usat un espectrofotòmetre *Spectrum 1000* de l'empresa *Perkin-Elmer*®. Gràcies al software adjunt a l'instrumentària, "*Spectrum*", es poden processar les dades recollides en la lectura i treballar amb elles per mostrar-les de la manera que més convingui.

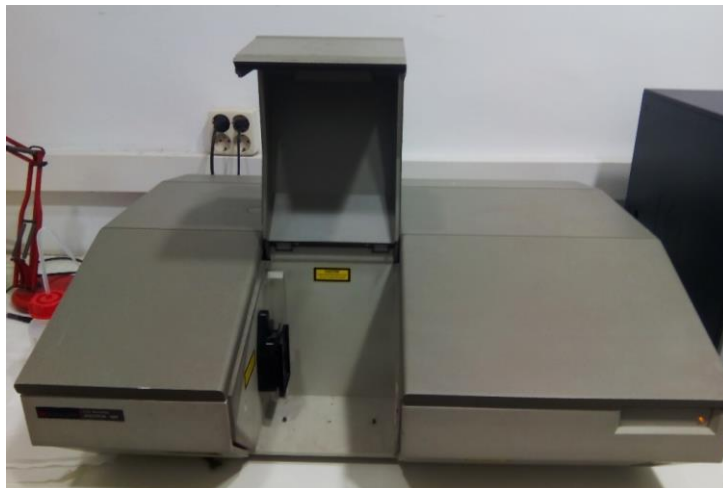


Figura 8.6. Espectrofotòmetre Spectrum 1000.

8.3.3. Equip TOC

Per realitzar la mesura del *Total Organic Carbon* romanent als reactors al finalitzar les 10 setmanes que ha durat l'experiment, s'ha usat l'equip V_{CPH} (SHIMADZU) i amb l'ajut del software específic, s'ha pogut processar els resultats.



Figura 8.7. Equip V_{CPH} , emprat per l'estudi del TOC.

9. Resultats

9.1. Evolució de la pèrdua de massa.

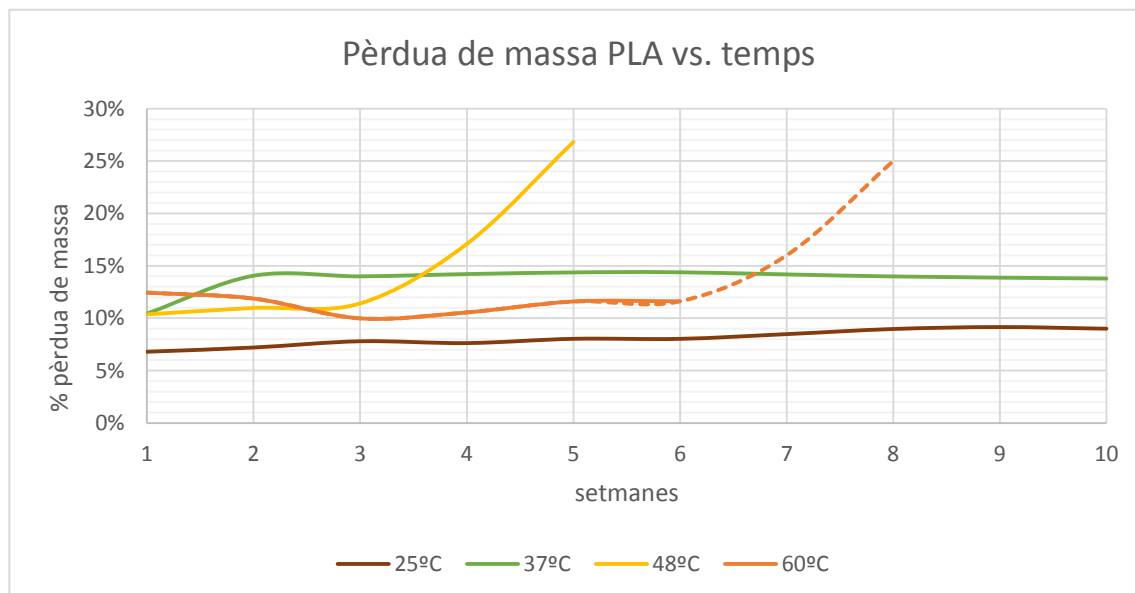
En els següents gràfics es pot veure el procés de pèrdua de massa per cada material respecte les setmanes de romanència de les seves mostres. Els resultats es presenten en tant per cent de pèrdua de massa. En cada gràfic podem veure la diferència de la pèrdua de massa per cada material en les diferents temperatures en que s'ha dut a terme el projecte.

Per tots els resultats obtinguts per l'anàlisi de pèrdua de massa, s'ha de tenir en compte la possible presència del factor humà, ja que poden haver-hi diferents errors experimentals que causin alguna variació respecte el resultat esperat.

En alguns casos es presenten certs valors negatius. Això vol dir que el pes final de la mostra extreta és superior al que tenia prèviament a la seva introducció al reactor. Aquest fet passarà quan l'evaporació de l'aigua no sigui completa.

Les dades obtingudes en l'experiment, que han estat necessàries per la construcció dels gràfics, es presenten en l'ANNEX III

9.1.1. Pèrdua de massa del PLA.



Gràfic 9.1. Pèrdua de massa de les mostres de PLA envers el temps de romanència en el medi aquós.

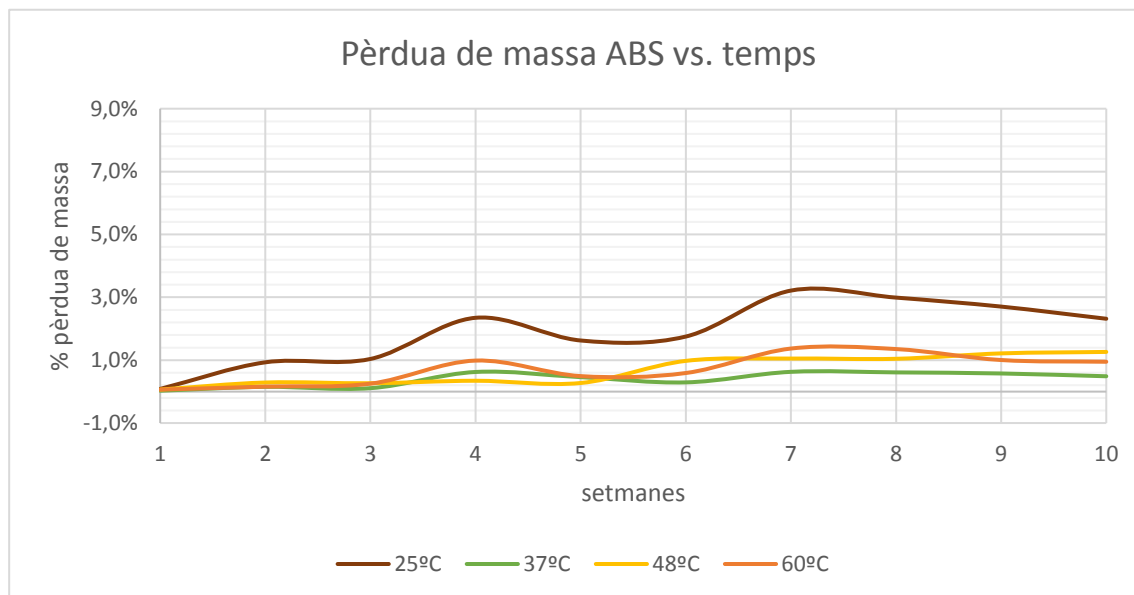
El PLA presenta pèrdues de massa significatives per a totes les temperatures estudiades. En el cas de 25 graus, hi ha una pèrdua entre el 7 i el 9 per cent, partint del 7 en les primeres setmanes per arribar al 9 en les mostres de més romanència al reactor. Pel cas de les altres temperatures es té una pèrdua de massa sobre el 10 % inicialment. Per les temperatures de 48°C i 60°C el projecte finalitza a les 5 i 6 setmanes, respectivament, ja que hi havia una degradació completa del material i no es podia extreure del reactor en condicions òptimes per la seva valoració ja que es partia. Es pot apreciar que en aquests casos hi ha un increment substancial de pèrdua en les últimes mostres extretes. Pel cas de l'estudi a 60°C, es veu la futura progressió de la pèrdua de massa a partir de la corba representada amb guions.

Les mostres de l'experiment a 37°C, de forma semblant al cas de 25°C, senyalen una pèrdua de massa entre 10% i 15% on hi ha un petit augment inicialment en les primeres setmanes, però després roman constant.



Figura 9.1. Mostra de PLA que ha tingut un temps de residència al reactor de 6 setmanes a una temperatura constant de 48°C.

9.1.2. Pèrdua de massa de l'ABS.

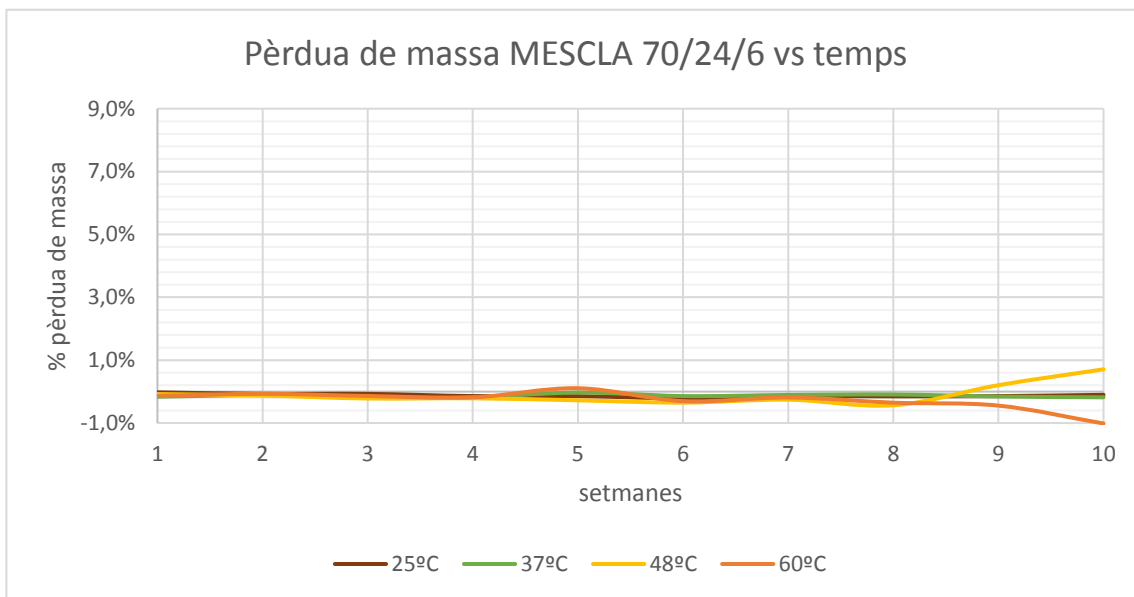


Gràfic 9.2. Pèrdua de massa de les mostres d'ABS envers el temps de romanència en el medi aquós.

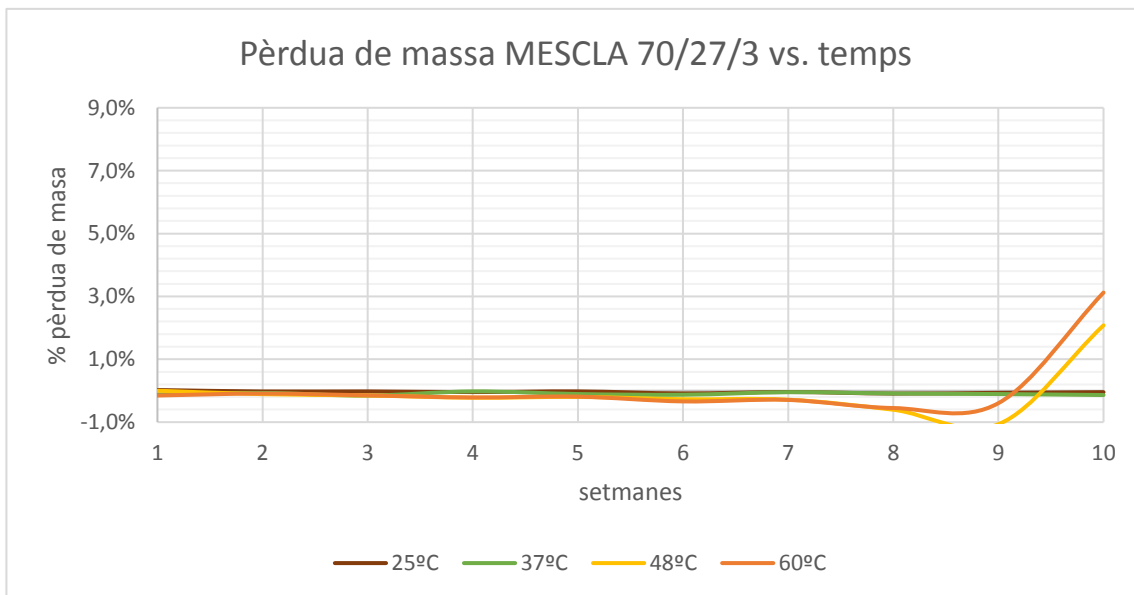
Segons els conceptes explicats a la part teòrica del treball, l'ABS és un material no degradable via hidrolítica, de manera que un resultat coherent seria un valor de pèrdua de massa igual al zero %. En aquest cas es pot veure que a 25°C hi ha un augment progressiu, fluctuant, des del 0% fins el 3% de pèrdua de massa. En els altres tres casos (37°C, 48°C i 60°C), seguint el mateix model de creixement del tant per cent de la pèrdua de massa, s'arriba al 1% com a valor final.

A l'obtenir aquests resultats s'ha de plantejar la puresa del material.

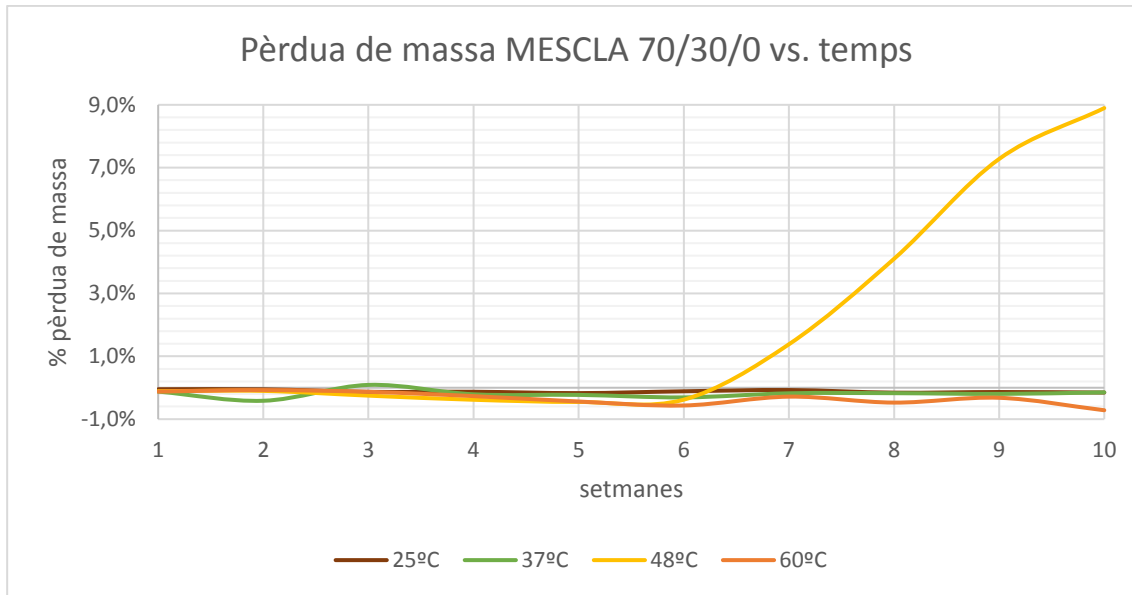
9.1.3. Pèrdua de massa de les mescles de PLA i ABS.



Gràfic 9.3. Pèrdua de massa de les mostres de la mescla 70/24/6 envers el temps de romanència en el medi aquós.



Gràfic 9.4. Pèrdua de massa de les mostres de la mescla 70/27/3 envers el temps de romanència en el medi aquós.



Gràfic 9.5. Pèrdua de massa de les mostres de la mescla 70/30/0 envers el temps de romanència en el medi aquós.

Els resultats de pèrdua de massa de les mostres de les diferents mescles presenten resultats prou semblants. En els tres casos, la pèrdua és pròxima a zero a baixes temperatures (25 i 37 graus centígrads) durant tot el projecte i també les primeres setmanes a altes temperatures.

Les diferències entre les mescles comencen a aparèixer a la sisena setmana de l'experiment. En aquest punt, com es pot apreciar als gràfics adjuntats, comença a haver-hi un augment progressiu de la pèrdua de massa pel material 70/30/0 a 48°C. L'última mostra extreta d'aquest presenta un valor de 9% de pèrdua. Per la temperatura de 60°C, aquesta mescla no mostra pèrdua de massa durant tot l'experiment.

La pèrdua de massa a altes temperatures per les altres dos mescles, 70/27/3 i 70/24/7, roman nul·la fins la novena setmana de l'experiment, inclosa aquesta última. En la desena setmana es presenta un augment de la pèrdua en ambdós casos, tot i que de menor proporció que pel 70/30/0. La mescla 70/27/3, com cabia esperar, té un tant per cent de pèrdua inferior a la mescla que no conté compatibilitzant i superior a la que té una proporció superior. El resultat, tant per l'estudi a 48°C com per el de 60°C, és pròxim a 3%, essent el de 48°C una mica inferior (pròxim a 2%). D'altra banda, com s'ha esmentat, el resultat de la pèrdua per la mescla amb més quantitat de compatibilitzant a la desena setmana té un valor inferior, però no nul: 1%. Aquest valor senyalat, és referent a l'estudi a 48°C, ja que per 60°C s'obté un resultat nul (lleugerament negatiu, pròxim a -1%).

Si s'interpreten els resultats sense tenir en compte els conceptes essencials, es podria arribar a la conclusió que aquestes tres mescles no presenten cap mena de degradació, exceptuant

en les setmanes finals, afirmació totalment errònia com es podrà contrastar en la resta d'anàlisis realitzats.

El 70% de cadascuna de les mescles, el corresponent a la proporció de PLA, començarà a degradar-se a partir de la seva introducció als reactors. Les molècules resultants del trencament de la cadena seran unes altres amb un pes molecular elevat encara. Això és degut a que l'atac hidrofílic es produeix en zones aleatòries majoritàriament i no al final de la cadena.

La mida d'aquestes molècules és massa gran com per poder sortir de l'estructura polimèrica, de manera que tot i haver-hi degradació la massa seguirà essent la mateixa.

Es suposa que en el procés d'asseccament, certa quantitat d'aigua que roman en l'interior de la mostra no s'evapora totalment. Una prova d'aquesta suposició és l'aparició de bombolles a la capa superficial de les mostres posteriorment al procés d'assecat.

Aquestes bombolles apareixen en diferents setmanes depenent del tipus de material. La primera mostra que les presenta és de 70/30/0 i és extreta a la 6^a setmana. Per part de 70/27/3, la primera mostra que ho presenta és extreta a la 8^a setmana i a la 9^a serà la primera que presenti aquests resultats en el cas de 70/24/6. Totes elles formen part de l'estudi de 48°C.



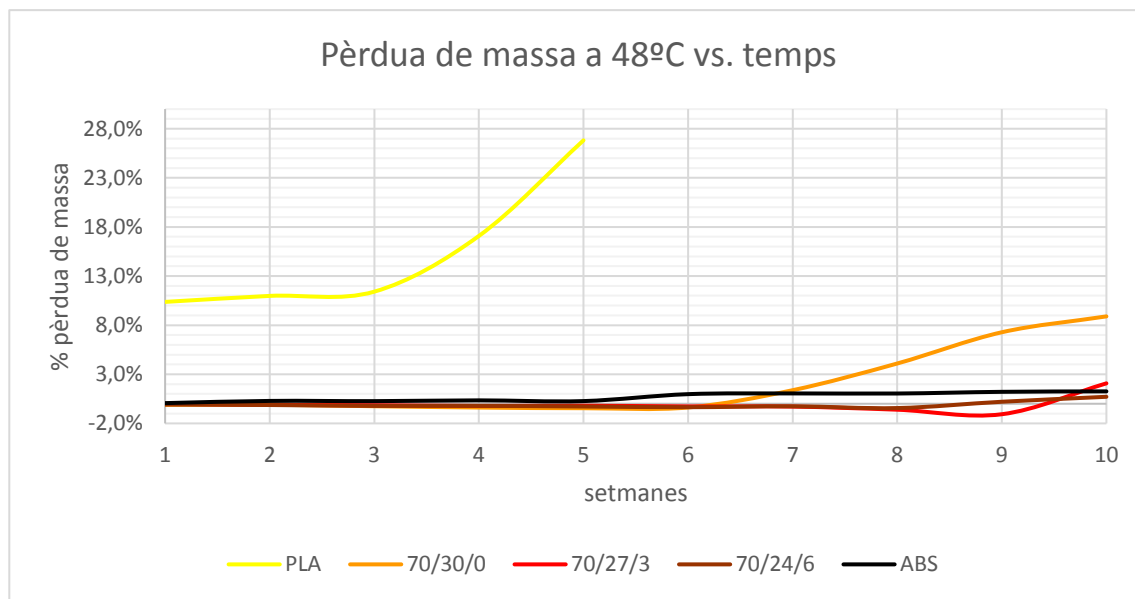
Figura 9.2. Mostra de 70/30/0 que ha tingut un temps de residència al reactor de 6 setmanes.

Un altre factor visual que s'ha pogut percebre en l'anàlisi per pèrdua de massa ha estat la poca cohesió de determinades mostres de les mescles després del procés d'asseccament. Aquestes mostres presenten gran rigidesa i fragilitat, desfibrant-se al ser-li aplicat forces, tot i que siguin de baixa intensitat. Aquesta característica la presenten mostres de les tres mescles. La temperatura i la concentració de compatibilitzant són factors que ponderen l'aparició d'aquesta qualitat, la temperatura positivament i la concentració d'anhidrid malèic negativament. Els primers signes apareixen en la mescla 70/30/0 a altes temperatures a la 4^a setmana.

9.1.4. Comparació de la pèrdua de massa.

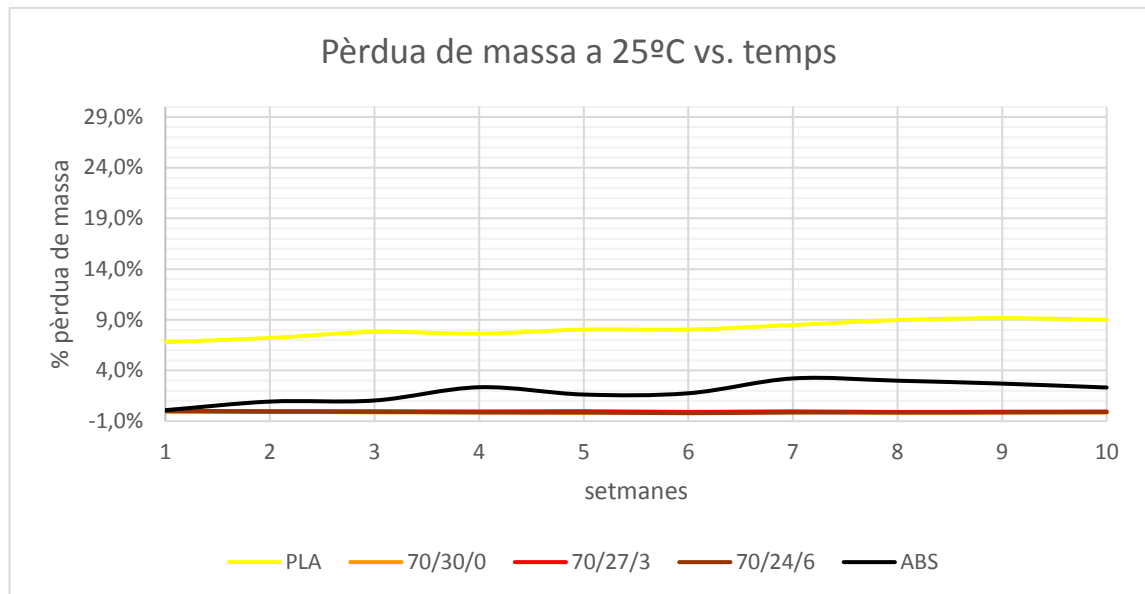
Com s'ha vist en els gràfics anteriors, la major degradació per tots els materials del projecte, en la majoria de casos, es dona a 48°C i la menor a 25°C.

Per valorar la relació de degradació entre els materials es comprova l'evolució de la pèrdua de massa respecte el temps de romanència als reactors en aquestes dues temperatures.



Gràfic 9.6. Comparació de la degradació dels diferents materials a 48°C durant 10 setmanes.

Amb la coneixença prèvia de la segura degradació del PLA i la suposada no degradació de l'ABS, veiem que la relació de degradació entre les mescles no es tant evident com cabria esperar. Es pot veure que la mescla 70/30/0 sí que mostra una pèrdua de massa més substancialment més elevada al final del projecte envers les altres dues, però aquestes presenten resultats semblants.



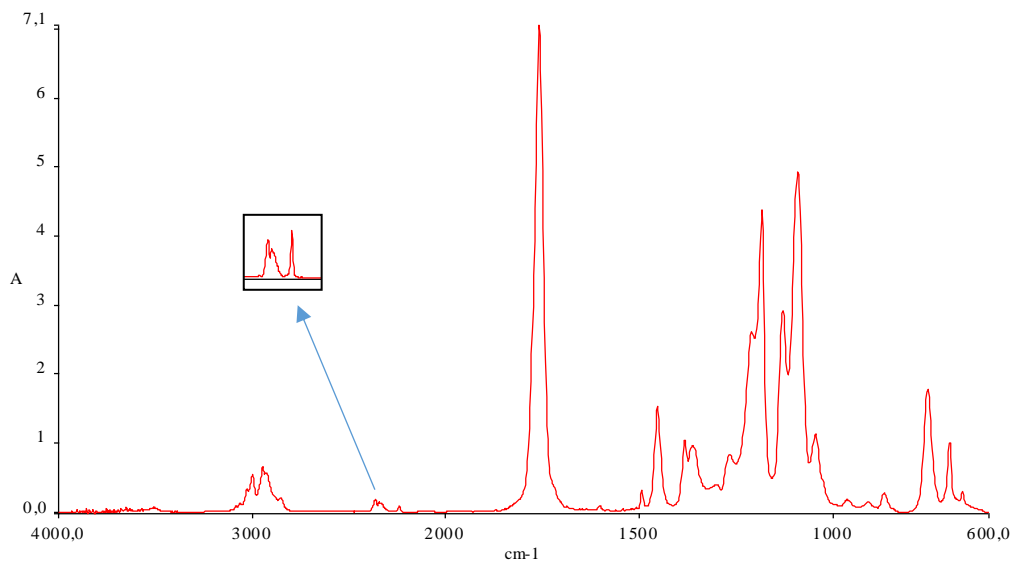
Gràfic 9.7. Comparació de la degradació dels diferents materials a 48°C durant 10 setmanes.

A temperatura ambient, 25°C, el PLA segueix essent el material més degradat, seguit de l'ABS que presenta una lleugera degradació. D'altra banda, en referència a les mesclures s'obté el mateix resultat de pèrdua de massa per les tres. El resultat és un valor de 0% de pèrdua de massa, per tant no hi ha degradació.

La resta de gràfics comparatius de degradació per els diferents materials els podem trobar en l'ANNEX III.

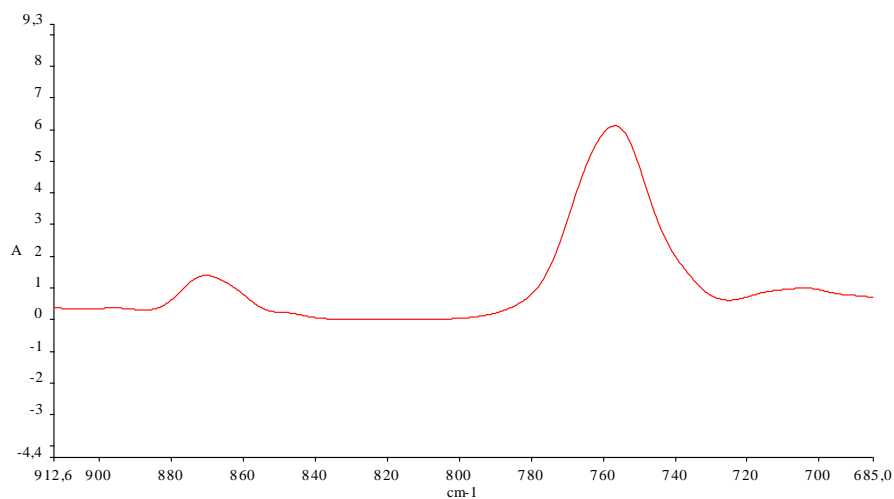
9.2. Canvis en la química del material

Per analitzar la variació de la química a través de l'espectroscòpia IR s'estudia el pic d'absorbància present entre a 1730 i 1770 cm^{-1} . Aquest pic és el corresponent a l'enllaç èster ($\text{C}=\text{O}$) del PLA. A més absorbància, més quantitat de PLA hi ha en la mostra analitzada, per tant la degradació haurà estat menor. D'altra banda, en els materials que hi hagi presència d'ABS, aquest mateix o les mesclures, apareixerà un pic a 2200 cm^{-1} referent a l'enllaç triple entre un àtom de C i un de N.



Gràfic 9.8. Espectre IR de la mescla 70/24/6 prèviament a l'experiment on es poden veure els dos pics característics del PLA i l'ABS.

Per poder comparar els resultats de l'estudi és essencial una prèvia normalització dels espectres. Per realitzar-ho, es cerca un pic comú per tots els materials. El pic escollit és el que es troba a 760 cm^{-1} , que representa un enllaç C=C de l'ABS:

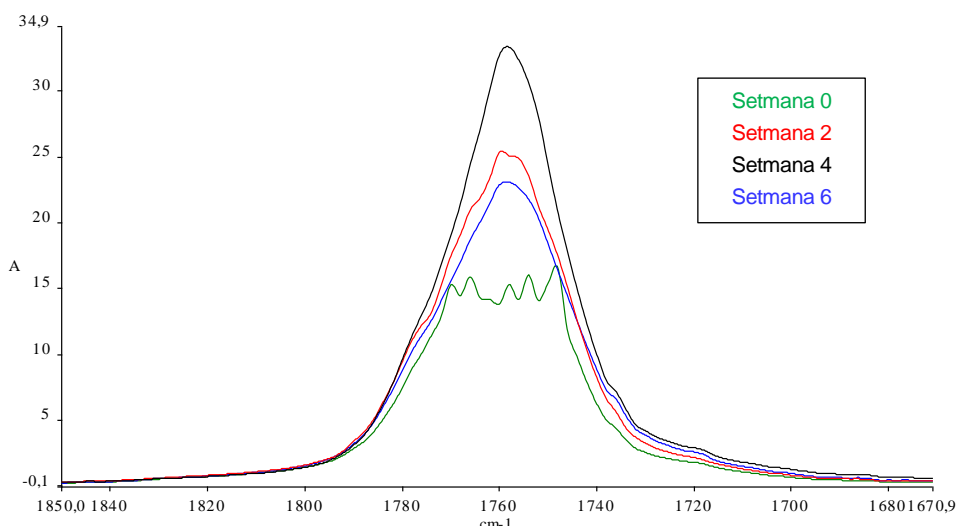


Gràfic 9.9. Pic representatiu de l'enllaç C=C de l'ABS, extret del espectre IR del gràfic 9.8.

En els següents apartats es pot comprovar l'absorbància del pic representatiu del PLA per les diferents mostres de cada material a cada temperatura.

En l'ANNEX IV hi ha els espectres IR corresponents als diferents anàlisis de cada material per les sèries a 25°C, 37°C, 48°C i 60°C en que s'ha treballat, juntament amb les aproximacions al pic d'interès per la seva millor visualització, exceptuant les de 60°C que es troben tot seguit.

9.2.1. Assaig de degradació *in vitro* del PLA

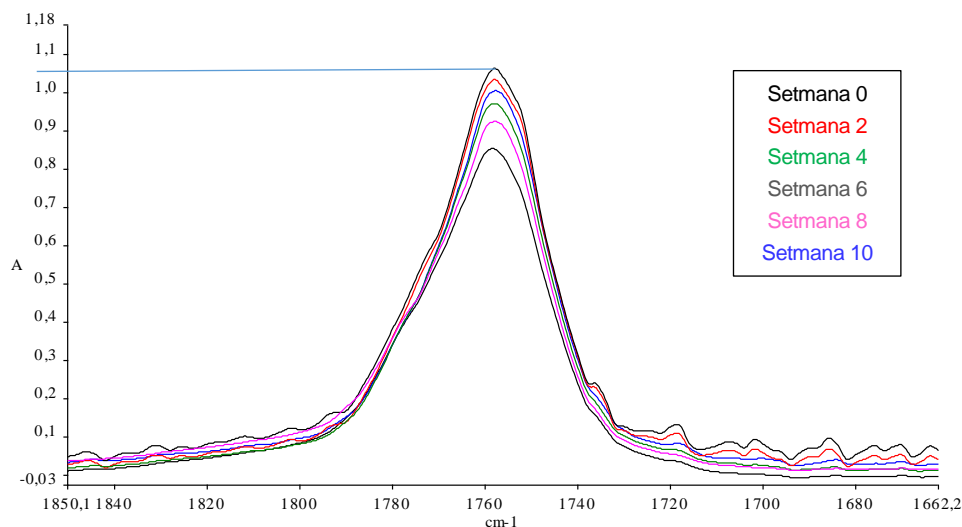


Gràfic 9.10. Pic representatiu de l'enllaç C=O del PLA de l'espectre IR de PLA a 60°C.

Tot i la poca qualitat de l'espectre de PLA a la setmana 0, extrapolant la corba, no es pot afirmar que els resultats siguin del tot coherents, ja que es té un pic molt més elevat a la 4^a setmana que en la 2^a. Passa el mateix per l'estudi a 25°C, ja que hi ha algun valor inadequat (10^a setmana hauria de tenir un valor inferior).

D'altra banda, els valors d'absorbància dels pics per l'estudi a 48°C sí que tenen coherència, essent el més gran el de la setmana inicial i el més baix el de la 4^a, l'última en aquest cas. Per part dels valors obtinguts de la temperatura de 37°C no podem treure conclusions perquè no hi ha una tendència de creixement o decreixement entre els valors dels pics de les diferents setmanes.

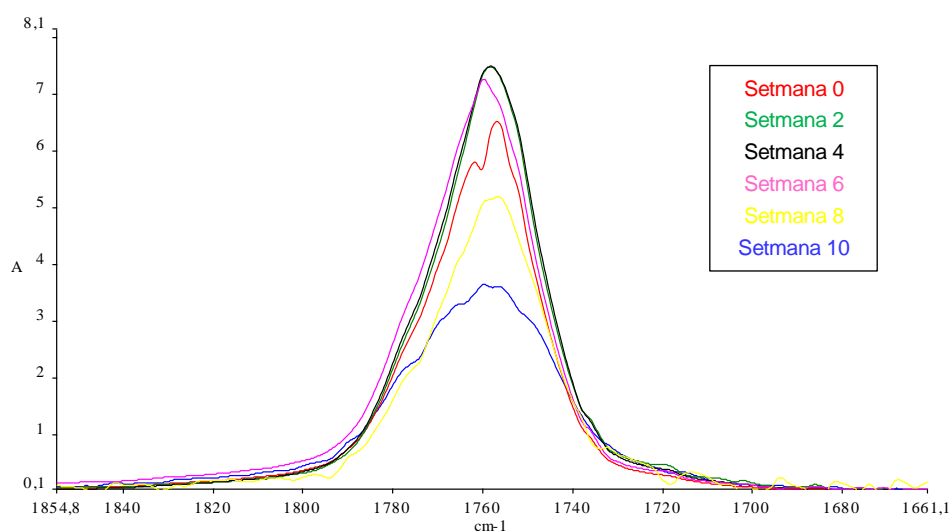
9.2.2. Assaig de degradació *in vitro* d'ABS



Gràfic 9.11. Pic representatiu de l'enllaç C=O del PLA de l'espectre IR d'ABS a 60°C.

Al revés del que cabia esperar, en les mostres d'ABS pur apareix el pic representatiu del PLA. Aquest pic concorda amb els resultats dels altres anàlisis duts a terme en el projecte confirmant que aquest material no és del tot pur. Tot i això, els resultats d'absorbància del pic d'interès en aquest cas prenen valors molt reduïts, aproximadament el mateix per totes les mostres: 1. Aquest resultat el presenten totes les mostres en les 4 temperatures estudiades.

9.2.3. Assaig de degradació *in vitro* de la mescla 70/30/0

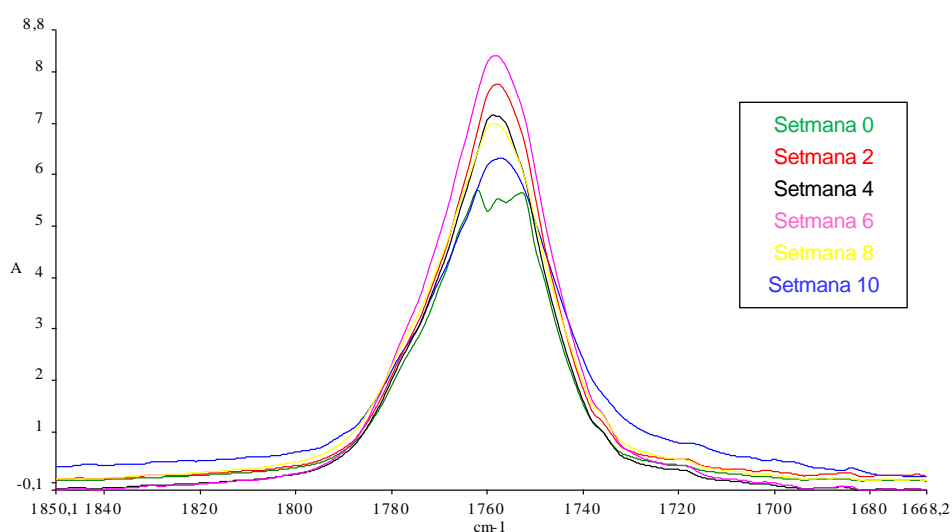


Gràfic 9.12. Pic representatiu de l'enllaç C=O del PLA de l'espectre IR de la mescla 70/30/0 a 60°C.

Els valors obtinguts pel pic a 1760 cm^{-1} a la sèrie de 60°C tenen coherència, ja que amb el pas de les setmanes disminueix el valor d'absorbància. L'únic espectre que té un resultat no esperat és el de la setmana inicial que hauria de ser lleugerament superior al de la resta d'espectres.

La resta de sèries presenten resultats que no són gens convincents, ja que en alguns casos (25°C i 48°C) no hi ha una tendència de decreixement clara i en l'altre (37°C) totes les setmanes presenten valors aproximadament iguals.

9.2.4. Assaig de degradació *in vitro* de la mescla 70/27/3

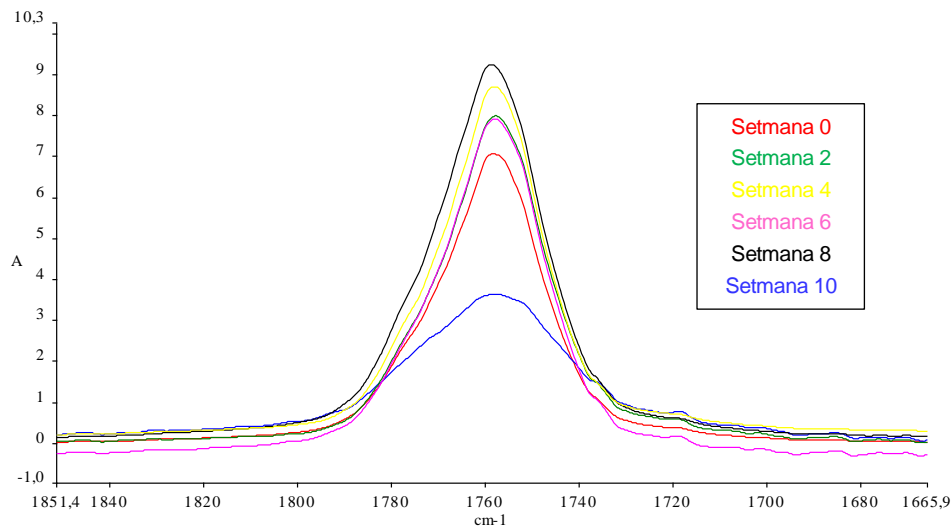


Gràfic 9.13. Part de l'espectre IR de la mescla 70/27/3 a 60°C , on es veu el pic representatiu de l'enllaç C=O del PLA.

Tenint en compte que la qualitat del pic d'algunes setmanes en la sèrie de 60°C i 25°C és baixa, s'han d'extrapol·lar les corbes per obtenir el resultat. Fent aquest pas, es pot veure que hi ha un decreixement del valor d'absorbància amb el pas de les setmanes, exceptuant el valor de la 6^a setmana per ambdues sèries. El resultat confirma que hi ha hagut una degradació progressiva d'inici a fi d'experiment.

La sèrie de 37°C presenta uns valors constants al llarg de l'experiment els quals no ens informen del procés degradatiu de la mescla. Per part dels resultats dels experiments a 48°C no hi ha massa coherència en el valor de les mostres en concepte de relació temporal.

9.2.5. Assaig de degradació *in vitro* de la mescla 70/24/6



Gràfic 9.14. Part de l'espectre IR de la mescla 70/24/6 a 60°C, on es veu el pic representatiu de l'enllaç C=O del PLA.

Els resultats dels espectres IR de les 4 sèries de la mescla 70/24/6 no són bons. Per les sèries d'altres temperatures, 48°C i 60°C, els valors del pic a 1760 cm⁻¹ no són coherents respecte la relació temporal, és a dir, no mostren una disminució del valor d'absorbància amb el pas de les setmanes.

Per part de sèries de baixa temperatura, 25°C i 37°C, els valors d'absorbàncies romanen constants amb el pas de la setmana.

9.3. Canvis en el pes molecular

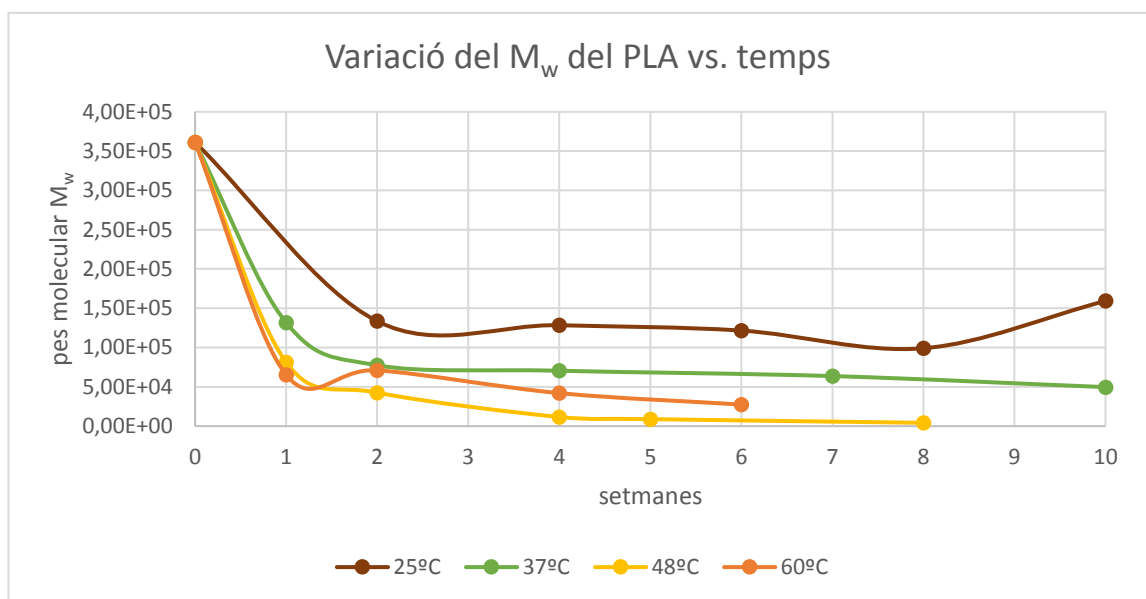
En els següents apartats es mostra la variació del pes molecular al llarg de l'experiment pels diferents materials. En cada cas es pot apreciar la diferència de degradació hidrolítica comparant les diferents temperatures en les que s'ha realitzat l'estudi. Es pressuposa que el PLA ha de patir un elevat descens del pes molecular i que el de l'ABS ha de romandre constant.

Partint d'aquest supòsit, s'entén que les mescles també han de patir un descens del pes molecular ja que part de la seva estructura és PLA, per tant, que s'ha de degradar. Posteriorment a aquesta degradació, només en cas de finalitzar-se, el pes molecular ha de

romandre constant ja que l'únic que queda a l'estructura molecular de la mescla es ABS. En aquests tres casos es presenta també un estudi de la cinètica de degradació respecte la temperatura de l'estudi.

En aquests anàlisis s'ha focalitzat l'estudi en el pes molecular mitjà en pes (M_w) obtingut. Les taules d'aquests resultats i també els del pes molecular mitjà numèric (M_n) es poden veure en l'ANNEX V.

9.3.1. Assaig de degradació *in vitro* del PLA



Gràfic 9.15. Variació del M_w de les mostres de PLA respecte l'avanç del temps.

Segons les mesures realitzades a partir de la cromatografia per gel, es determina que el pes molecular en pes (M_w) inicial del PLA és de $3,65 \cdot 10^5$.

En els 4 casos d'estudi a temperatura constant, hi ha una gran disminució del M_w en les primeres setmanes del projecte, essent la pèrdua proporcional a la temperatura: a més temperatura, més variació del pes molecular. A partir de la 2^a setmana fins la 10^a, el M_w segueix disminuint progressivament, però d'una manera molt menys pronunciada.

Pel cas de les temperatures ambient, 25°C i 37°C, la degradació no és del tot completa, en canvi, a temperatures elevades si que ho és. En el cas de 48°C es pot contrastar amb el valor de la 8^a (també amb el de la 5^a) que és aproximadament zero.

Per la temperatura de 60°C es pot apreciar un augment del pes molecular de la primera a la segona setmana. Posteriorment, tornarà a decreixer fins arribar a valors molts petits a la sisena setmana.

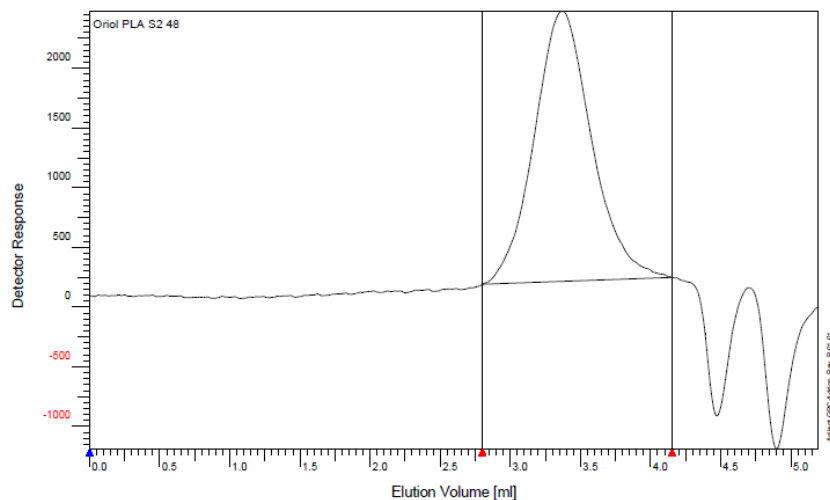
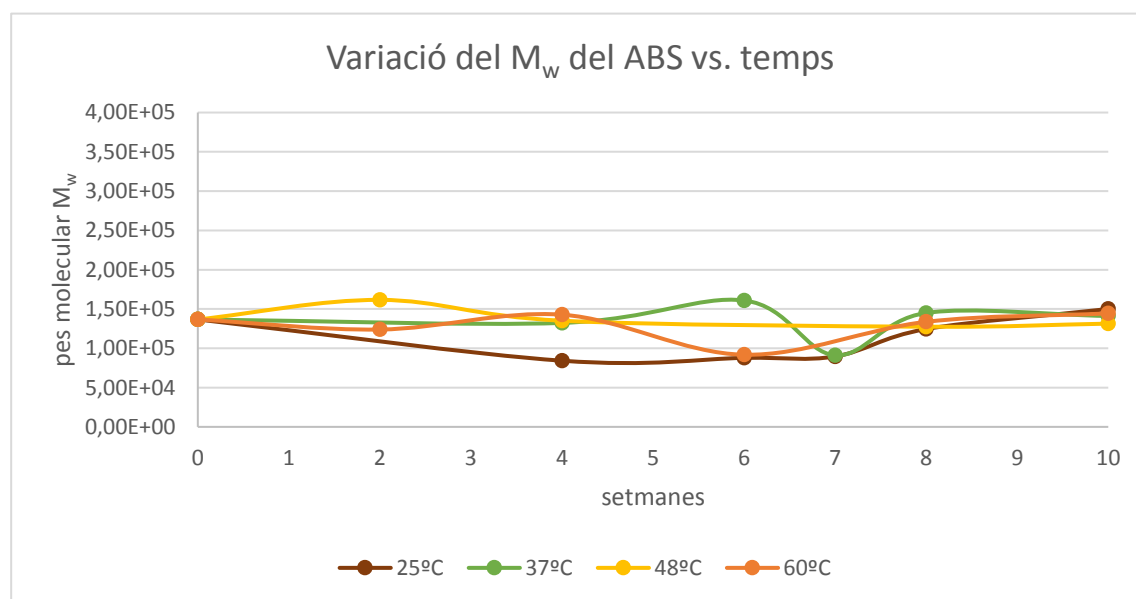


Figura 9.3. Cromatograma de GPC de la mostra de 2 setmanes de PLA a 48°C .

9.3.2. Assaig de degradació *in vitro* d'ABS



Gràfic 9.16. Variació del M_w de les mostres de ABS respecte l'avanç del temps.

Segons les mesures realitzades a partir de la cromatografia per gel, es determina que el pes molecular en pes (M_w) inicial del ABS utilitzat és de $1,37 \cdot E+05$.

Tot i aparèixer algunes variacions, independentment de la temperatura d'estudi, en tots els casos el valor de pes molecular roman aproximadament constant, essent el valor final $1,40 \cdot E+05 \pm 0,1 \cdot E+05$ amb independència de la temperatura en que s'ha dut a terme l'experiment.

Les variacions mostrades en el gràfic del material en les diferents temperatures poden ser una prova de les impureses presents en l'estructura polimèrica.

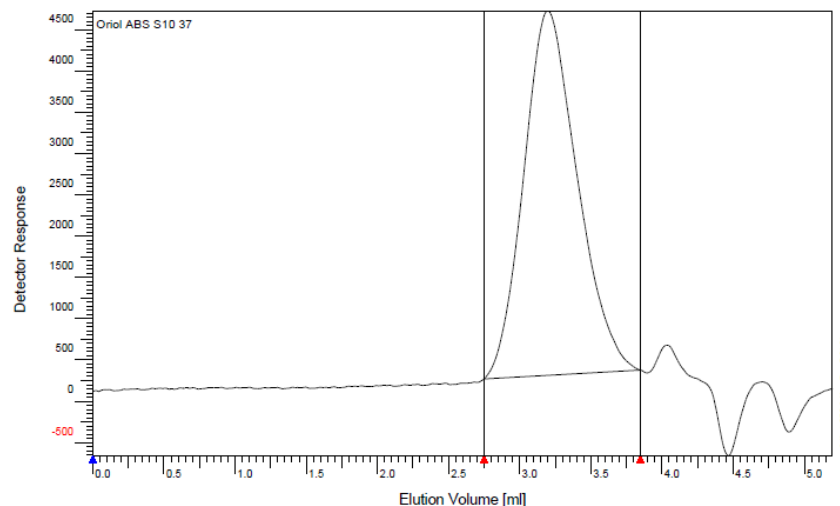
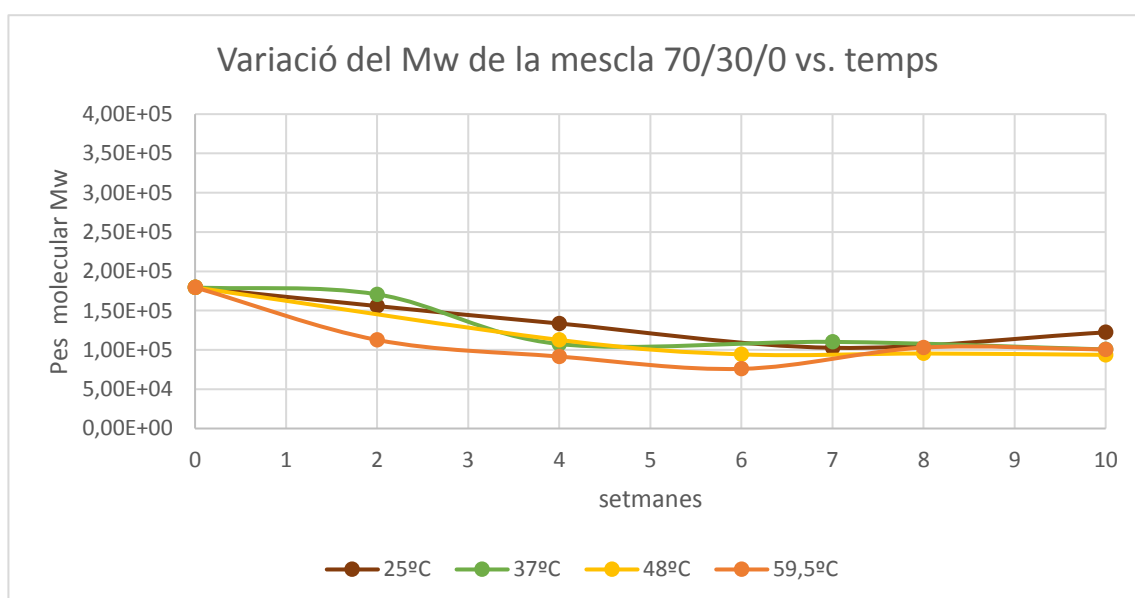


Figura 9.4. Cromatograma de GPC de la mostra de 10 setmanes d'ABS a 37°C .

9.3.3. Assaig de degradació *in vitro* de les mescla 70/30/0



Gràfic 9.17. Variació del M_w de les mostres de la mescla de 70/30/0 respecte l'avanç del temps.

Segons les mesures realitzades a partir de la cromatografia per gel, es determina que el pes molecular en pes (M_w) inicial de la mescla 70/30/0 és de $1,80 \cdot E+05$.

En els quatre casos estudiats, des de les primeres setmanes de l'experiment ja hi ha un descens del pes molecular, al igual que per el PLA, essent més gran la disminució com més gran és la temperatura. És cert que la disminució de la mostra de 37°C és menor que la de 25°C, però suposem que es deu a un error experimental.

Amb el pas de les setmanes s'arriba a un valor de pes molecular de $1,00 \cdot E+05$ aproximadament, el qual romandrà fins el final, però no a totes les temperatures s'arriba al mateix instant temporal. Les mostres de 60°C presenten valors inferiors a les setmanes 5 i 6 i a la 7^a el pes molecular s'estableix en aquest valor, valor ja assolit a la 4^a setmana. En el cas de les de 48°C s'assoleix a la 5^a/6^a setmana aproximadament. Per l'experiment a temperatures més baixes s'assolirà aquest valor, $1,00 \cdot E+05$, a la setena setmana.

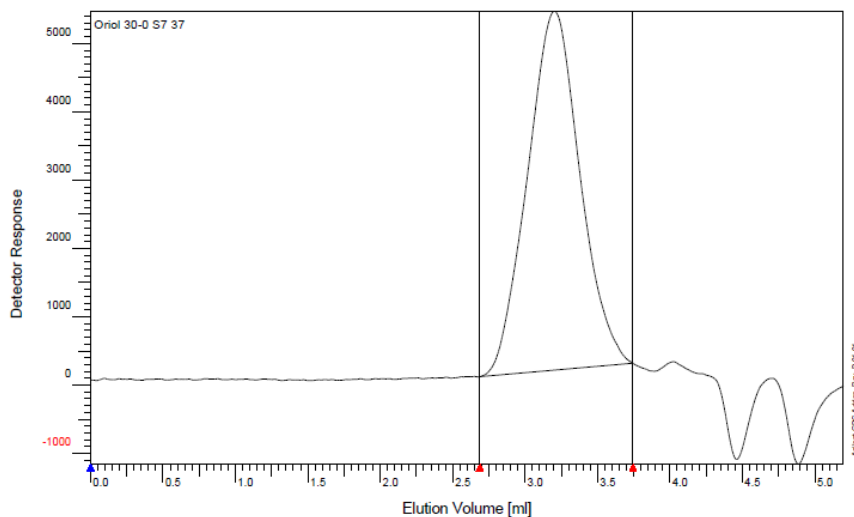
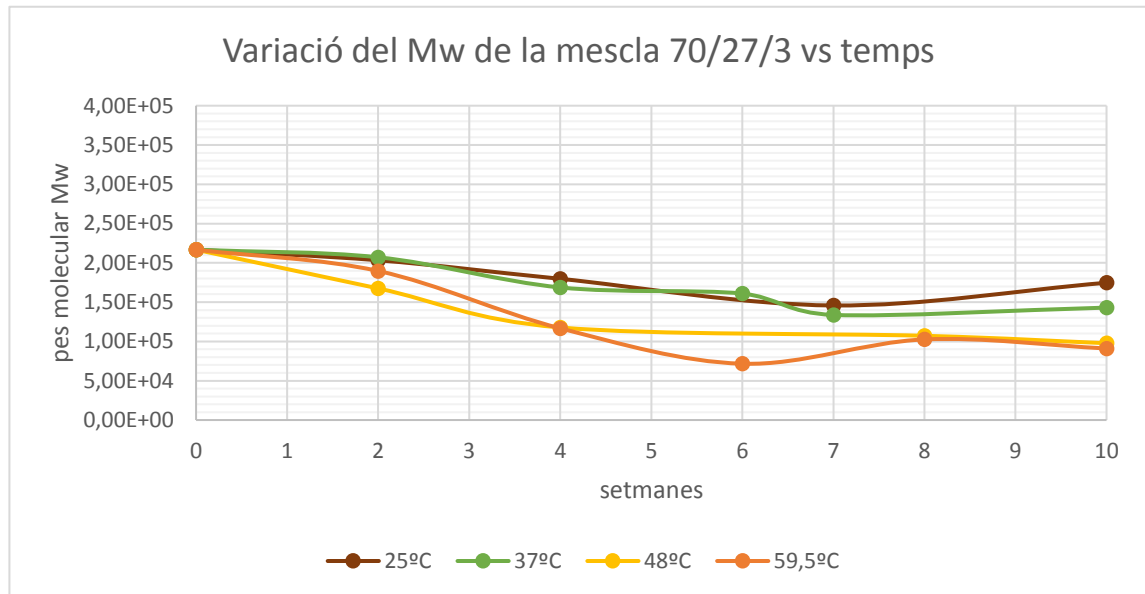


Figura 9.5. Cromatograma de GPC de la mostra de 7 setmanes de 70/30/0 a 37°C.

9.3.4. Assaig de degradació *in vitro* de les mescla 70/27/3



Gràfic 9.18. Variació del M_w de les mostres de la mescla de 70/27/3 respecte l'avanç del temps.

Segons les mesures realitzades a partir de la cromatografia per gel, es determina que el pes molecular en pes (M_w) inicial de la mescla 70/27/3 és de $2,17 \cdot E+05$.

En les dos primeres setmanes de l'experiment no hi ha descens del pes molecular per les temperatures baixes. Pel cas de treball a 60°C el descens es bastant petit, essent el present a 48°C l'únic que es pot remarcar com a disminució del pes molecular. D'ençà aquest punt temporal comença a haver-hi un descens significatiu per els valors de les 4 temperatures.

Els resultats obtinguts en la sèrie de 25°C i la de 37°C es poden interpretar junts, ja que mostren pràcticament els mateixos valors de pes molecular, essent els de 37°C lleugerament més baixos. A partir de la segona setmana hi ha una disminució constant fins arribar a la setena setmana on el resultat roman constant fins el final. Aquest valor serà pròxim a $1,00 \cdot E+05$ per la sèrie de 37°C . El resultat de la 10^a setmana de la sèrie de 25°C té un valor superior a l'esperat. Es suposa que hi ha hagut un error experimental en aquest punt.

En referència a la sèrie de valors de 48°C , es veu que el pes molecular segueix un decreixement constant des de l'inici fins la setmana 4 on arriba a un valor pròxim a $1,00 \cdot E+05$. A partir d'aquesta setmana fins el final presenta valors molt semblants, entenent així que la degradació ha finalitzat.

Pel cas de les mostres de 60°C , es presenta un descens més pronunciat a partir de la segona setmana que en les dos primeres setmanes, arribant a un valor mínim de $7,00 \cdot E+04$ a la sisena setmana. A l'igual que pel cas de la mescla de 70/30/0, presenta un augment del pes

molecular fins a obtenir un resultat de $1,00 \cdot E+05$ a la setmana 8, valor que mantindrà constant fins el final de l'experiment.

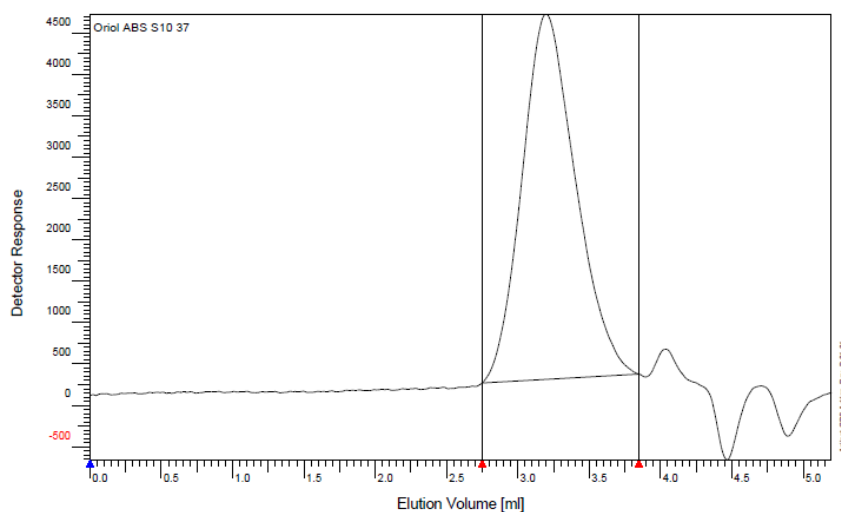
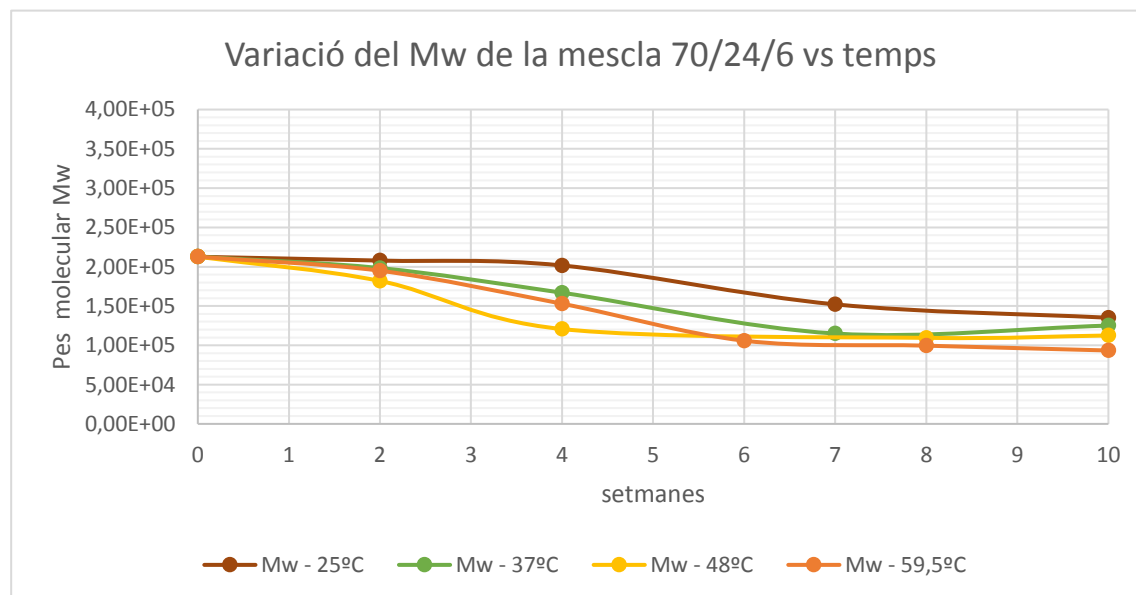


Figura 9.6. Cromatograma de GPC de la mostra de 4 setmanes de 70/27/3 a 60°C .

9.3.5. Assaig de degradació *in vitro* de les mescla 70/24/6



Gràfic 9.19. Variació del M_w de les mostres de la mescla de 70/24/6 respecte l'avanç del temps.

Segons les mesures realitzades a partir de la cromatografia per gel, es determina que el pes molecular en pes (M_w) inicial de la mescla 70/27/3 és de $2,13 \cdot E+05$.

Com es pot apreciar en el gràfic, en les dos primeres setmanes no hi ha disminució del pes molecular per cap sèrie termomètrica. Totes sèries, a partir d'aquesta setmana, presenten la mateixa dinàmica de disminució del pes molecular, partint del valor inicial fins arribar a un pes molecular de $1,00 \cdot E+05$ aproximadament.

El cas de l'experiment a 25°C, es tenen uns valors de pes molecular constants fins la 4^a setmana i el decreixement comença en aquest punt. A partir d'aquí, progressivament, s'arriba al valor final que és una mica més elevat de $1,00 \cdot E+05$.

La sèrie de 37°C i la de 60°C presenten uns valors molt semblants, essent en tots els punts el valor de 60°C lleugerament inferior. A partir de la segona setmana hi ha un decreixement progressiu del pes molecular fins arribar a la 6^a setmana pel cas de les mostres de 60°C i la 7^a per les de 37°C, que és el moment que assoleixen el valor que roman constant.

L'experiment realitzat a 48°C és el que presenta una disminució més pronunciada, ja que en només dos setmanes, de la 2^a a la 4^a, arriba al valor de $1,00 \cdot E+05$ que el presenten totes les mostres que tenen un temps de residència en el reactor superior a 4 setmanes.

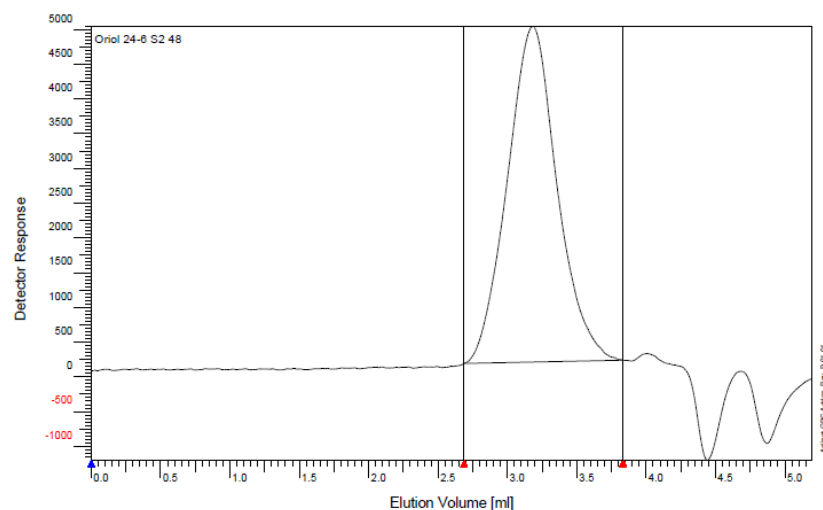
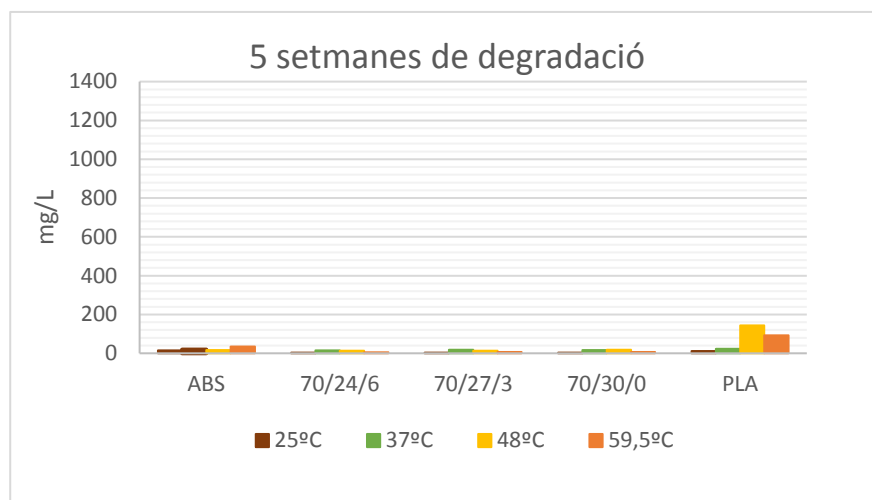


Figura 9.7. Cromatograma de GPC de la mostra de 2 setmanes de 70/24/6 a 48°C .

9.4. Presència de carboni orgànic en medi aquós

En els dos gràfics següents es pot comprovar la presència de carboni orgànic en els reactors on s'han realitzat les proves de degradació. Per cada material es tenen 8 reactors: 4 reactors on hi ha hagut la degradació de les mostres de les primeres 5 setmanes i 4 més on hi ha hagut el material degradat de les mostres extretes de la setmana número 6 a la 10. Aquests 8 reactors de cada material corresponen a les temperatures de l'estudi, 2 per cada temperatura.

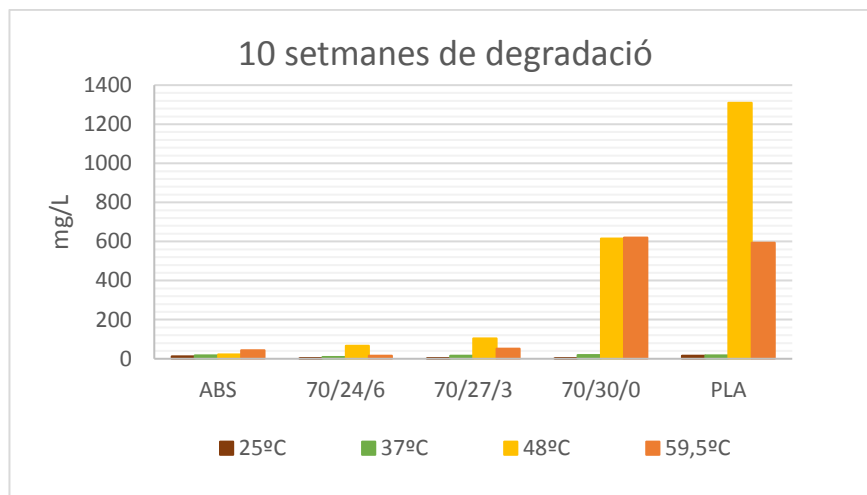


Gràfic 9.20. Presència de C orgànic en els reactors on s'ha estudiat la degradació hidrolítica de les primeres 5 setmanes.

En el gràfic anterior s'aprecia que no hi ha gaire quantitat de C orgànic en les dissolucions resultants de les primeres 5 setmanes del projecte.

Nomes hi ha una petita porció de C orgànic en dissolució pels materials base, PLA i ABS, tot i que pel ABS es una quantitat molt més petita. D'altra banda, les mescles d'ambdós materials, amb indiferència de la quantitat de compatibilitzant, no presenten C orgànic resultant de la degradació de les mostres.

En el cas del PLA només hi ha quantitat per les temperatures de 48°C i 60°C, essent la primera a la que li correspon un valor superior (vora als 150 mg per litre de dissolució).



Gràfic 9.21. Presència de C orgànic en els reactors on s'ha estudiat la degradació hidrolítica de les últimes 5 setmanes (de la 6^a a la 10^a).

En canvi dels resultats obtinguts en l'estudi de les primeres 5 setmanes, en el cas d'estudi de les últimes 5 setmanes, es tenen resultats prou diferenciats. Per les mostres de PLA i la mescla 70/30/0, hi ha uns valors considerablement alts a temperatures elevades (48 i 60 graus).

La mescla que no conté compatibilitzant presenta valors semblants (600 mg/L) per ambdues temperatures, però respecte al cas del PLA, al igual que en l'estudi del TOC present en les 5 primeres setmanes de degradació, el valor del C orgànic resultant en el reactor de 48 graus és el doble que el de 60 graus (1300 per 600 mg/L respectivament).

Els altres tres materials estudiats, l'ABS i les mescles amb més quantitat de compatibilitzant, en aquestes temperatures, presenten una quantitat de C orgànic en dissolució insignificant respecte els altres dos materials, podent-la així menysprear. Tot i això si es comparen entre elles la que té menys compatibilitzant de les dos (70/27/3) té un valor superior de TOC.

En cap dels estudis de degradació dels materials del projecte en reactors de 25°C i 37°C hi ha presència de C orgànic, ja sigui de les primeres 5 setmanes com de les últimes 5 del projecte.

10. Anàlisi dels resultats

Segons els resultats obtinguts es pot confirmar que hi ha hagut una degradació en les mostres dels materials a estudi, essent-ne menor o major depenent de les condicions termomètriques i temporals de cada mostra.

Els resultats obtinguts en els anàlisis sobre les mostres per pèrdua de massa i cromatografia i l'anàlisi sobre les dissolucions resultant dels experiments per quantificació de la presència de carboni orgànic en la dissolució mostren uns resultats similars, a la vegada que coherents amb els conceptes exposats en la part teòrica del projecte i amb els resultats de l'estudi que està duent a terme el CCP. D'altra banda els resultats obtinguts per l'anàlisi de degradació, sobre les mostres dels materials, mitjançant l'espectroscòpia IR no mostren una coherència entre ells. És per això que no es tindran especialment en compte aquests resultats per extreure conclusions.

Com era d'esperar, els resultats dels anàlisis mostren que el PLA pur ha sofert una degradació molt més gran que la resta de materials.

Respecte als resultats de l'anàlisi de pèrdua de massa pel PLA pur i de presència de C orgànic en la dissolució post-experiment, cal destacar el fet que la seva degradació sigui menor per la temperatura de treball de 60°C que per la de 48°C. Aquests resultats són correctes ja que, com es pot veure en la taula de propietats del PLA a estudi, la seva T_g es troba entre les dos temperatures (55°C aprox.). Això provoca, que les mostres a 60°C prèviament a degradar-se, mostrin un principi de recristal·lització, gràcies al fet que es troba en un estat semi-gomós on les seves molècules tenen la capacitat de moure's amb certa facilitat. Posteriorment a la recristal·lització, es produeix la degradació. Per tant, es pot entendre que aquest fenomen enlenteix el procés degradatiu. En els casos de les mescles, no s'aprecia aquest fenomen de forma tant clara degut a que les diferències són molt més petites.

Els resultats de tots els anàlisis del suposat ABS pur, inclòs el d'espectroscòpia IR, ens senyalen la presència de PLA en la seva estructura. En el cas de l'IR pel fet que es té el pic representatiu de l'enllaç èster del PLA i en el cas dels altres anàlisis perquè es veuen valors no nuls de degradació.

Pel que fa a les mescles de plàstics es pot veure que els valors de degradació, en períodes inicials de temps, varien respecte la proporció de compatibilitzant amb ABS que conté, essent més baixos, per exemple el decreixement dels pesos moleculars, com més presència d'anhídrid maleic hi ha. Entenem per tant, que la degradació es veu afectada per la compatibilitat dels components a ser mesclats.

En els resultats de GPC de les mescles, es pot apreciar que per tots els experiments hi ha

una tendència a assolir un M_w en les setmanes finals, on ja s'ha degradat la major part de PLA. Aquest valor és lleugerament més petit al corresponent al de l'ABS. S'entén que és així perquè al no haver-se pogut degradar totalment el PLA influenciarà el valor de pes molecular mig de l'estructura polimèrica, tot i ser una petita proporció respecte l'ABS.

El resultat dels anàlisis per pèrdua de massa de les mescles són molt inferiors al del PLA, però s'ha de tenir en compte que part de la massa romanent és ABS, per tant, el tant per cent degradat correspon al 70% de la composició massica inicial.

10.1. Model de degradació teòric de les mescles PLA/ABS

Mitjançant els resultats de l'anàlisi per GPC, es pot crear un model de degradació per veure la projecció de la degradació en dissolució aquosa abiòtica de les mescles a qualsevol temperatura.

10.1.1. Càlcul de la cinètica

Per calcular la cinètica de degradació de les mescles de PLA i ABS presents en aquest projecte, es cerca una línia de regressió per poder trobar la constant cinètica representativa d'aquest fenomen a la temperatura en la que s'ha dut a terme l'experiment. A partir del pes molecular, ja sigui en M_w o M_n , es pot arribar a trobar aquest valor.

Es calcularà la constant K mitjançant l'equació 10.1 a partir del M_w

$$\frac{1}{M_{w_t}} = K \cdot t + \frac{1}{M_{w_o}} \quad (eq. 10.1)$$

On: K = constant cinètica

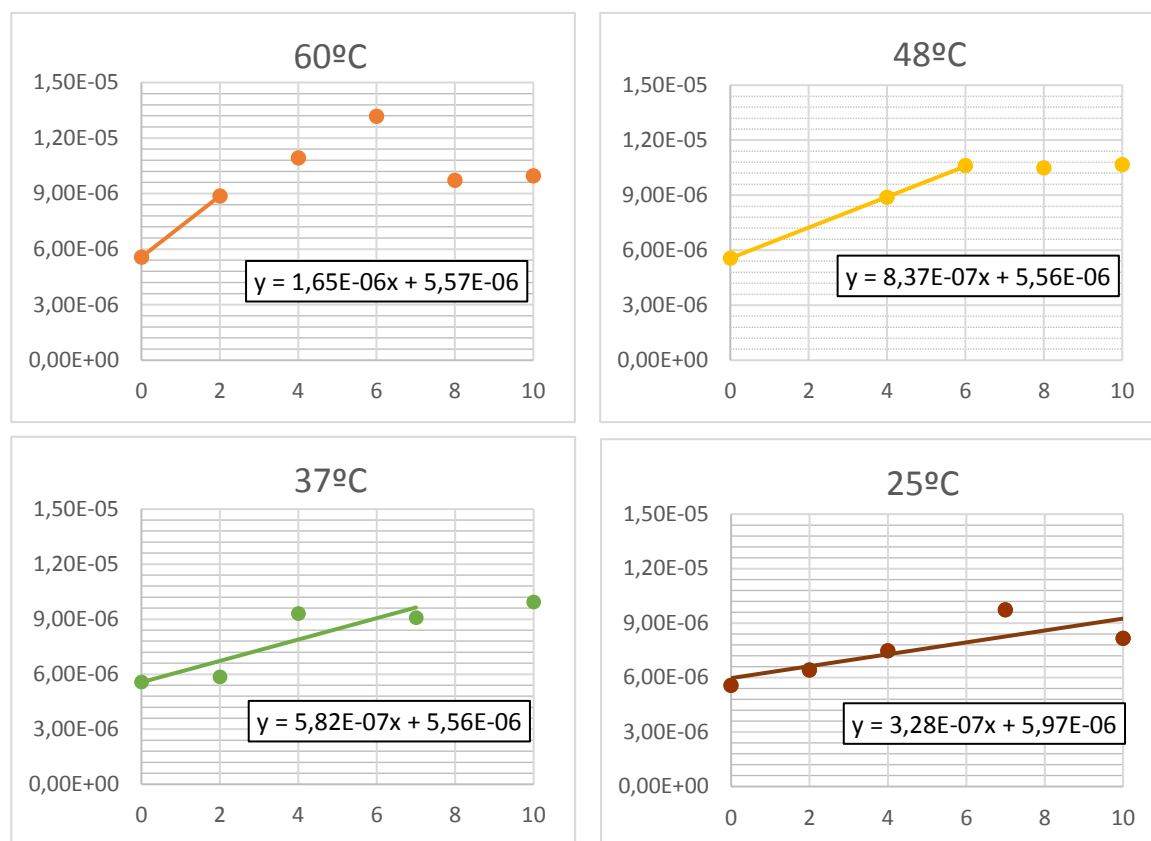
M_{w_t} = pes molecular mig en pes en l'instant t

M_{w_o} = pes molecular mig en pes en l'instant inicial

És necessari apreciar que la degradació del PLA de les mescles, en alguns casos, es produeix en menys de les 10 setmanes que ha tingut de durada l'experiment. Quan passa, el pes molecular es mostrarà constant des d'aquell punt temporal fins el final de l'experiment. Aquest M_w correspon a un valor lleugerament inferior al de l'ABS. Per calcular la constant cinètica en aquests casos, la regressió lineal comprendrà només els punts de M_w previs a aquest punt.

Tot seguit es poden veure les línies de regressió resultants de l'aplicació de l'equació 10.1 sobre els valors de pes molecular en les diferents sèries termomètriques de les 3 mescles.

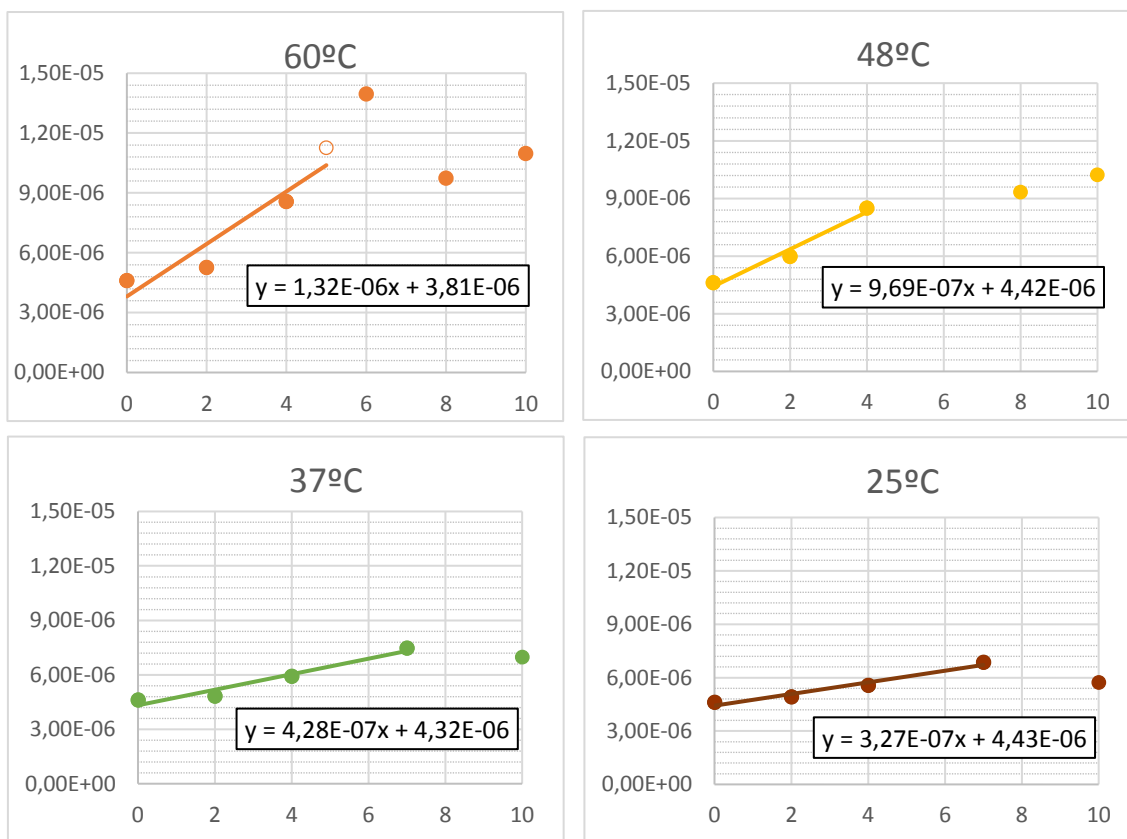
Mescla 70/30/0



Gràfic 10.1. Relació entre $1/M_w$ vs. El temps (setmanes) de les mostres de la mescla 70/30/0 a diferents temperatures.

Taula 10.1. Valors de l'invers del pes molecular en pes de les mostres de 70/30/0

Setmana	$\frac{1}{M_w}$			
	60°C	48°C	37°C	25°C
0	5,57E-06	5,57E-06	5,57E-06	5,57E-06
1				
2	8,87E-06	-	5,86E-06	6,42E-06
3				
4	1,09E-05	8,87E-06	9,30E-06	7,49E-06
5				
6	1,32E-05	1,06E-05		
7			9,07E-06	9,74E-06
8	9,71E-06	1,05E-05		
9				
10	9,95E-06	1,07E-05	9,94E-06	8,18E-06

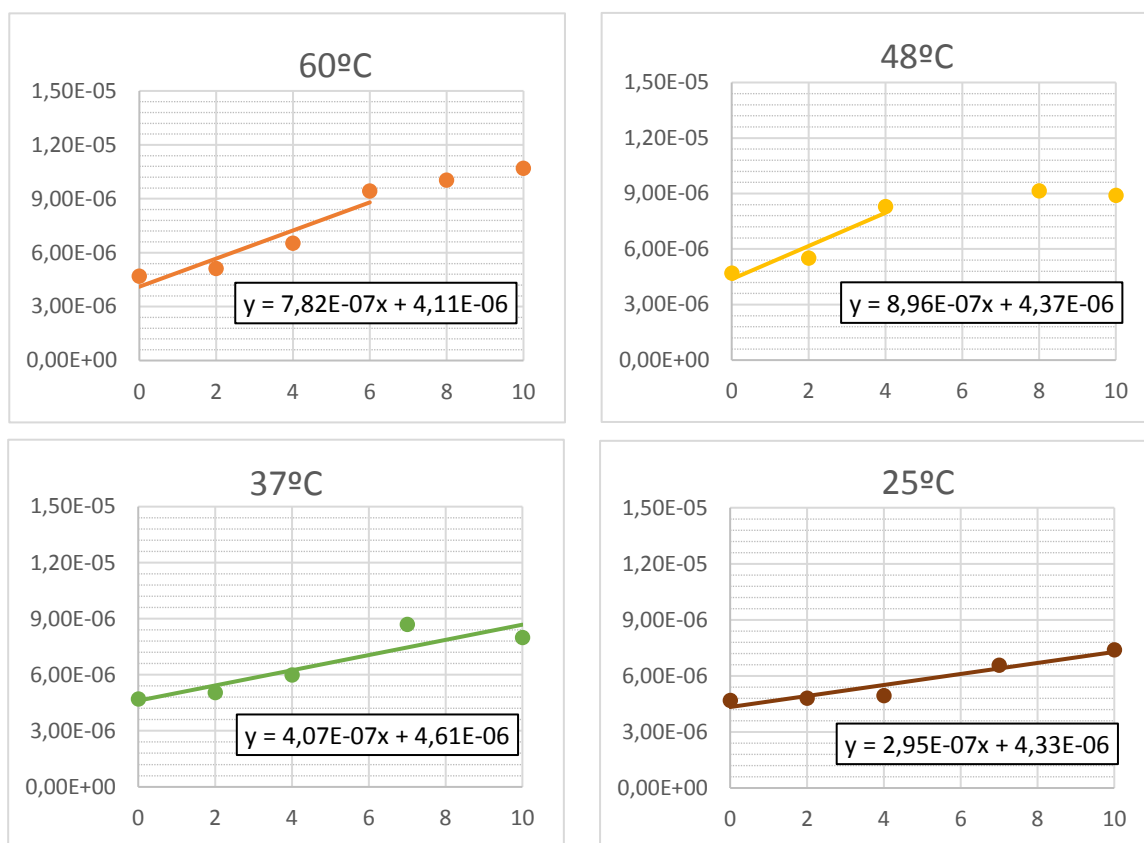
Mescla 70/27/3

Gràfic 10.2. Relació entre $1/M_w$ vs. el temps (setmanes) de les mostres de la mescla 70/27/3 a diferents temperatures.

Taula 10.2 Valors de l'invers del pes molecular en pes de les mostres de 70/27/3.

Setmana	$\frac{1}{M_w}$			
	60°C	48°C	37°C	25°C
0	4,61E-06	4,61E-06	4,61E-06	4,61E-06
1				
2	5,27E-06	5,97E-06	4,83E-06	4,92E-06
3				
4	8,57E-06	8,49E-06	5,93E-06	5,56E-06
5	1,13E-05			
6	1,40E-05	-		
7			7,47E-06	6,86E-06
8	9,75E-06	9,33E-06		
9				
10	1,10E-05	1,02E-05	6,99E-06	5,72E-06

Mescla 70/24/6



Gràfic 10.3. Relació entre $1/M_w$ vs. el temps (setmanes) de les mostres de la mescla 70/24/6 a diferents temperatures.

Taula 10.3 Valors de l'invers del pes molecular en pes de les mostres de 70/24/6.

Setmana	$\frac{1}{M_w}$			
	60°C	48°C	37°C	25°C
0	4,70E-06	4,70E-06	4,70E-06	4,70E-06
1				
2	5,13E-06	5,50E-06	5,04E-06	4,81E-06
3				
4	6,54E-06	8,29E-06	5,99E-06	4,96E-06
5				
6	9,44E-06	-		
7			8,70E-06	6,57E-06
8	1,00E-05	9,13E-06		
9				
10	1,07E-05	8,89E-06	7,99E-06	7,40E-06

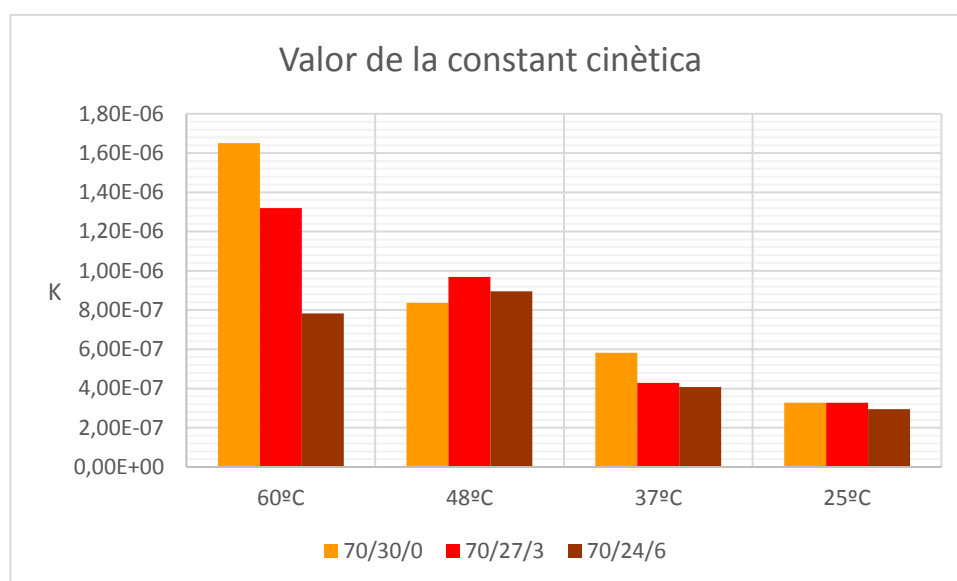
En la següent taula es poden veure resumides les constants cinètiques resultants de l'aplicació de l'equació en els diferents experiments:

Taula 10.4. Constants cinètiques de degradació de les 3 mescles de plàstics per les diferents sèries termomètriques estudiades.

K [mol·g ⁻¹ · setmanes ⁻¹]	70/30/0	70/27/3	70/24/6
60°C	1,65E-06	1,32E-06	7,82E-07
48°C	8,37E-07	9,69E-07	8,96E-07
37°C	5,82E-07	4,28E-07	4,07E-07
25°C	3,28E-07	3,27E-07	2,95E-07

Es considera que els resultats són coherents, ja que els valors més alts corresponen a les mescles amb menys compatibilitzant a altes temperatures. A mesura que disminueix la temperatura la diferència entre les constants cinètiques es redueix. Amb aquests resultats es pot concloure que la temperatura sí afecta a la velocitat de la degradació hidrolítica.

En el gràfic següent es pot apreciar la relació entre ells d'una forma més directe:



Gràfic 10.4. Comparativa dels valors de les constants cinètiques de degradació (K) entre els diferents materials i temperatures estudiats.

10.1.2. Construcció del model degradatiu.

Una vegada obtingudes les constants cinètiques de degradació per cada experiment de les tres mescles, es pot procedir al càlcul del model de degradació hidrolítica, obtenint així una predicció sobre aquest tipus de degradació del les 3 mescles a qualsevol temperatura.

Aquest model es construirà a partir de l'equació d'Arrhenius (eq.10.2). L'equació en qüestió, relaciona la constant cinètica de degradació amb la temperatura de treball. Els resultats de l'expressió permeten veure l'efecte de la temperatura sobre el procés degradatiu.

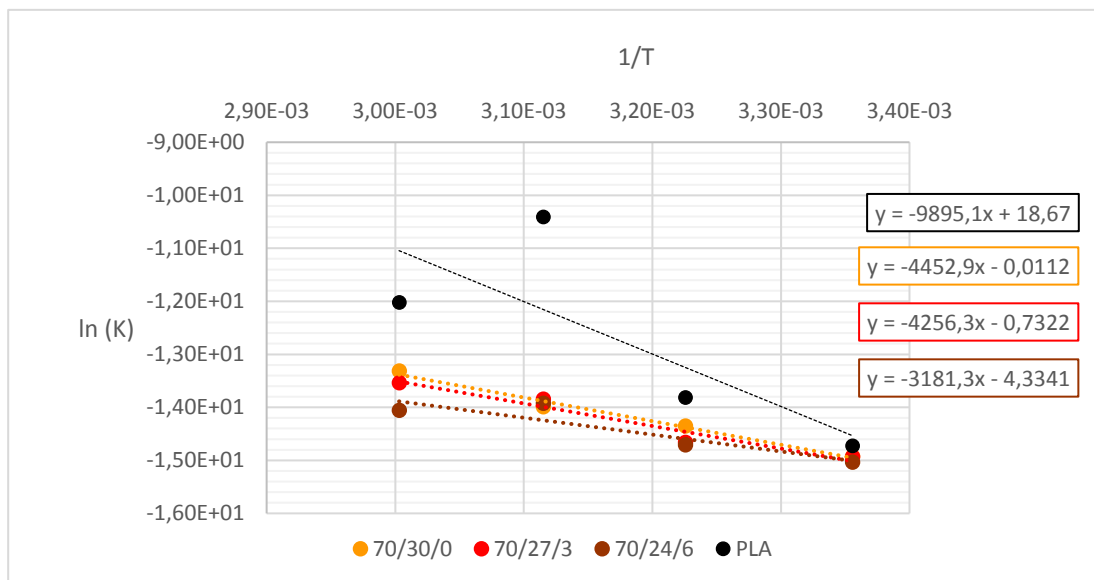
$$K(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (eq. 10.2)$$

On: $K(T)$: Constant cinètica
 A : Factor pre-exponencial
 E_a : Energia d'activació [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
 R : constant universal dels gasos = $8,31 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
 T : temperatura absoluta [K]

Per poder usar-la com a model de regressió lineal, s'ha d'expressar l'equació de forma logarítmica:

$$\ln(K(T)) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (eq. 10.3)$$

Amb la regressió lineal creada i a partir de les dades obtingudes en l'anàlisi de degradació per cromatografia per gel, mitjançant l'equació 10.3, es pot arribar a obtenir l'energia d'activació mínima per la degradació hidrolítica de les mesclures. Tot seguit s'exposen els resultats:



Gràfic 10.5. Relació de la inversa de la temperatura amb el logaritma neperià de la constant cinètica.

Taula 10.5. Valors resultants de la regressió lineal mitjançant l'equació d'Arrhenius.

material	ln(A)	A	Ea/R	Ea (kJ/mol)
PLA	18,67	1,28E+08	4452,00	82,23
70/30/0	-0,01	9,89E-01	4256,30	37,00
70/27/3	-0,73	4,81E-01	3181,30	35,37
70/24/6	-4,33	1,32E-02	9895,10	26,44

Com es pot apreciar a la taula anterior, les energies d'activació estan entre 25 i 80 kJ·mol⁻¹. Les diferències entre les mescles són petites, fet que indica que la reacció que involucra les diferents espècies moleculars és molt semblant. Com es sap, aquesta reacció d'hidròlisi té caràcter orgànic amb unes barreres energètiques petites.

Kirby reporta un valor de 68 kJ·mol⁻¹ per la hidròlisi de l'acetat d'etil, molècula semblant a l'àcid polilàctic, determinada experimentalment en condicions òptimes. Les E_a calculades en aquest treball estan, doncs, dins del mateix ordre numèric que els publicats [62].

On es troben unes diferències significatives és en el factor pre-exponencial de cada material. Pel PLA, el valor d'A és de l'ordre de 10⁸ mol·g⁻¹·set.⁻¹. Amb aquest resultat tant elevat es confirma que l'agent degradador, l'aigua, arriba a contactar amb molta facilitat amb els enllaços d'èster del PLA i l'eficàcia dels xocs és elevada. Com és de coneixement comú, el factor pre-exponencial indica l'eficàcia del contacte entre molècules mentre la reacció es du a terme.

Cal remarcar el reduït valor del factor pre-exponencial de les mescles analitzades, les quals són milions de vegades més petites que el PLA sol. D'aquesta diferència es pot extreure que la facilitat en que arriba l'aigua als enllaços del PLA es veu considerablement reduïda en cas d'haver-hi presència d'ABS en l'estructura polimèrica, el qual protegeix el PLA de la degradació dificultant el seu procés.

En comparació entre els resultats de les tres mescles de PLA amb ABS, es pot veure que aquelles que tenen més compatibilitzant tenen un valor d'A més petit, tot i ser del mateix ordre. Aquesta relació, a més quantitat de compatibilitzant menys facilitat de l'aigua a contactar amb els enllaços (factor pre-exponencial més baix), confirma que la funció de l'agent compatibilitzant, anhídrid maleic, es realitza de forma satisfactòria, facilitant que la mescla entre els dos plàstics sigui el més compatible possible.

11. Estudi econòmic

Tot projecte implica uns costos durant la seva realització. Aquests costos van relacionats amb tot allò que s'ha necessitat ja sigui material, humà o d'altres recursos. Gràcies a aquests estudi econòmic es pot valorar la viabilitat de l'estudi.

Els costos estan fraccionats per tenir una referència de quines són les necessitats econòmiques de cada recurs. Els costos estudiats són el consum elèctric i d'aigua, el material emprat i el temps humà dedicat.

11.1. Cost consum d'aigua i electricitat

En aquest apartat s'esmenta la despesa elèctrica realitzada per els aparells utilitzats durant el transcurs del projecte i la quantitat d'aigua usada per a tasques de neteja, tant destil·lada com de l'aixeta amb els seus corresponents preus de mercat. En les següents taules es pot apreciar la distribució de la despesa total realitzada:

Taula 11.1. Cost consum electricitat dels aparells de treball.

Aparells de treball	Potència	Temps	Preu	Cost
Estufes	600 W	6720 h	0,14 €/kW·h	56,45 €
Columna GPC	2000 W	96 h	0,14 €/kW·h	26,88 €
TOC	1250 W	24 h	0,14 €/kW·h	4,2 €
Espectre IR	1500 W	2 h	0,14 €/kW·h	0,42 €
Ordinador	320 W	500 h	0,14 €/kW·h	2,24 €
Balança 4 decimals	240 W	60 h	0,14 €/kW·h	2,02 €
Varis*	4508 kW·h		0,14 €/kW·h	631,12 €
			TOTAL	723,33 €

El concepte *varis** engloba la despesa elèctrica dels aparells ordinaris del laboratori com aire acondicionat, estufa, ordinadors, neveres o la lluminària durant el transcurs de la realització del projecte. El càlcul del consum es realitza suposant una potència de 0,1 KW/m² en un espai de treball de 40 metres quadrats.

$$0,1 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2} \cdot 40 \text{ m}^2 \cdot 23 \text{ setmanes} \cdot \frac{7 \text{ dies}}{1 \text{ set.}} \cdot 5 \frac{\text{h}}{\text{dia}} = 4508 \text{ kW} \cdot \text{h}$$

El preu associat a la despesa d'aigua es pot classificar en aigua destil·lada per netejar els reactors i altres instruments de treball pel seu ús posterior i amb aigua no destil·lada per la neteja de la resta de instrumentació:

Taula 11.2. Cost consum d'aigua.

Tipus d'aigua	Consum	Preu	Cost
<i>Aigua destil·lada</i>	1 L	0,53 €/L	0,53 €
<i>Aigua corrent</i>	5 L	2,53 €/m ³	0,01 €
TOTAL			0,54 €

11.2. Cost del material

En aquest apartat s'engloben els costos dels instruments de laboratori requerits per l'assaig de degradació, els reactius, l'ús de la maquinària per la realització de proves i el material complementari en tres taules diferenciades:

Taula 11.3. Cost dels reactius.

Reactius	Concepte	Quantitat	Preu	Cost
<i>Aigua destil·lada</i>	Dissolvent dissolució mare	6 L	0,53 €/L	3,18 €
<i>Cloroform</i>	Dissolvent	5 L	25 €/L	125 €
<i>Acetona</i>	Neteja material IR	1 L	10 €/L	10 €
<i>REX-PLA</i>	Mostra	15 grams	25 €/Kg	0,38 €
<i>Mescles REX-PLA – ABS</i>	Mostra	45 grams	25 €/Kg	1,13 €
<i>ABS</i>	Mostra	15 grams	25 €/Kg	0,38 €
<i>Reactius mescla inicial</i>	Reactius dissolució mare	10,12 grams	40 €/kg	0,40 €
TOTAL				140,47 €

Taula 11.4. Cost dels aparells de treball.

Aparells de treball	Quantitat/ nombre de proves	Preu prova/ temps amortització	Vida útil	Preu amortització	Cost
<i>Estufes</i>	4 u	1680 h	15 anys	1396 €/u	17,85 €
<i>Columna GPC</i>	120 proves	35 €/prova	-	-	4200 €
<i>TOC</i>	45 proves	45 €/prova	-	-	2025 €
<i>Espectre IR</i>	120 proves	15 €/prova	-	-	1800 €
<i>Ordinador</i>	3 u	280 h	5 anys	800 €/u	5,12 €
<i>Balança 4 decimals</i>	1 u	50 h	20 anys	1450 €/u	0,41 €
				TOTAL	8.048,38 €

Taula 11.5. Cost del material de laboratori.

Material laboratori	Quantitat	Preu	Cost	Vida útil
<i>Reactors plàstic 100 mL</i>	30	0,75 €/u	22,5 €	reutilitzable
<i>Reactors vidre 100 mL</i>	10	10,20 €/u	102 €	reutilitzable
<i>Vials TOC 50 mL</i>	40	0,30 €/u	12 €	reutilitzable
<i>Vials GPC 2 mL</i>	120	0,25 €/u	30 €	reutilitzable
<i>Vials IR 2 mL</i>	100	0,10 €/u	10 €	1 sol ús
<i>Filtres 0,45 micres</i>	8	1 €/u	8 €	1 sol ús
<i>Pipetes Pasteur 2 mL</i>	20	20 €/12500 u	0,03 €	1 sol ús
<i>Vas de precipitats 2 L</i>	1	3,50 €/u	3,5 €	reutilitzable
<i>Bosses hermètiques petites</i>	50	0,05 €/u	2,5 €	reutilitzable
<i>Bosses hermètiques grans</i>	8	0,10 €/u	0,80 €	reutilitzable
<i>Material de papereria</i>	-		10 €	reutilitzable
<i>Material divers</i>	-		75 €	reutilitzable
			TOTAL	286,33 €

11.3. Cost humà

Els costos humans engloben la despesa necessària per la contractació del personal. El personal està compost per dues persones. Una d'elles és un enginyer químic, la qual realitza totes les tasques del projecte i l'altre és un doctor en enginyeria química, que guia, tutoritza i supervisa les tasques realitzades per l'enginyer químic.

El cost calculat és directament proporcional a les hores dedicades per ambdues persones. Aquestes hores que el personal destina al projecte estan detallades en la següent taula:

Taula 11.6. Cost humà

Treballador	Temps dedicat	Preu	Cost
<i>Enginyer químic</i>	500 h	25 €/h	12.500 €
<i>Doctor en enginyeria química</i>	70 h	40 €/h	2.800 €
TOTAL			15.300 €

11.4. Cost total

La suma de tots els costos esmentats i explicat en els apartats anteriors conformen aquesta taula resum on es pot apreciar el cost total del projecte que és de 18.799,05 € :

Taula 11.7. Cost total del projecte.

Cost total	
<i>Cost Consum elèctric</i>	723,33
<i>Cost Consum aigua</i>	0,54 €
<i>Cost Reactius</i>	140,47 €
<i>Cost aparells de treball</i>	8.048,38 €
<i>Cost material de laboratori</i>	286,33 €
<i>Cost humà</i>	15.300 €
TOTAL	24.499,05 €

12. Impacte ambiental

El REX-PLA és un material biodegradable en medis aquosos, ja que està constituït en la seva majoritària totalitat per àcid polilàctic. El procés d'obtenció del REX-PLA no contribueix de cap manera a un augment de substàncies nocives pel medi ambient al no emetre-se'n cap en el procés de síntesi. D'una banda hi ha el procés d'obtenció del PLA, polímer d'origen vegetal, i d'altra el pas a conversió a REX-PLA.

A banda del REX-PLA, la presència de l'ABS, material relativament no sostenible, no condueix a un augment significatiu de nocivitat al medi ambient perquè és un material amb una gran facilitat per ser reciclat.

Durant el projecte, o pas previ i indispensable a aquest, hi ha hagut una despesa de recursos naturals com aigua i energia elèctrica per part de processos relacionats amb ell, com s'ha reflectit en l'apartat anterior.

12.1. Tractament de residus generats.

En aquest projecte no hi ha hagut presència d'una gran varietat de substàncies tòxiques. Tot i això s'han utilitzat diferents productes amb certa toxicitat que cal valorar separatament i material de suport per la realització de tasques.

Els reactius usats per la formació de la dissolució mare no generen residus destacables, ja que simulen un entorn natural. Per la caracterització de les mostres s'ha usat diferents dissolvents i vials. El dissolvent utilitzat en la preparació de les mostres s'ha volatilitzat. D'altra banda, el cloroform també s'usa com a dissolvent de l'anàlisi per cromatografia per gel (GPC). Posteriorment a la seva utilització, es pot reciclar, disminuint els efectes mediambientals negatius.

Les pròpies mostres de REX-PLA i ABS no generen residus significatius, a més de tractar-se d'un material biodegradable, per tant els residus no seran problemàtics.

Els residus del material usat al laboratori, com pipetes Pasteur, vials de plàstic, filtres, restes vidriosos de material malmès, etc. han estat dipositats als contenidors facilitats pel departament d'Enginyeria Química, ubicats al laboratori per al seu posterior tractament.

12.2. Emissió de compostos orgànics volàtils

En aquest projecte no hi ha hagut emissions de substàncies tòxiques per part dels materials al no realitzar-se una degradació completa. La no presència de microorganismes evita l'aparició de substàncies possiblement nocives, resultants de la degradació.

L'emissió de compostos orgànics volàtils s'ha derivat de l'ús del cloroform per la preparació de les mostres post-experiment pel seu corresponent anàlisi. Degut a que els vapors volatilitzats han estat alliberats a l'atmosfera mitjançant la campana extractora, és convenient quantificar els residus de compostos orgànics volàtils generats, VOC, i el corresponent impacte mediambiental.

En l'elaboració dels films pels assaig d'espectroscòpia d'IR s'usa cloroform per dissoldre els bocins de mostra a analitzar. Per a cada mostra es generen 1,5 mL de CHCl_3 . Per la neteja dels vials usats en l'anàlisi per GPC, es requereix de la meitat de quantitat de cloroform (0,75mL). Per tant la quantitat de cloroform per cada mostra és de 2,25 mL, essent la quantitat total emesa de 81980 mL vapors:

$$120 \text{ mostres} \cdot \frac{2,25 \text{ mL } \text{CHCl}_3}{1 \text{ mostra}} \cdot \frac{1,49 \text{ g } \text{CHCl}_3}{1 \text{ mL } \text{CHCl}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CHCl}_3}{119 \text{ g } \text{CHCl}_3} \cdot \frac{24450 \text{ mL vap.}}{1 \text{ mol } \text{CHCl}_3} = 81980 \text{ mL vap}$$

Es té en compte que els vapors emesos es comporten com VOC contaminants. Doncs, suposem que la distribució d'aquests vapors és uniforme sobre l'ETSEIB amb un volum d'expansió de 50 metres d'alçada per $100 \times 100 \text{ m}^2$ d'àrea, espai comparat a la mida de l'escola. Amb aquestes dades es pot calcular els ppm de VOC emesos en aquest projecte:

$$\frac{81980 \text{ mL}}{50 \text{ m} \cdot 100 \text{ m} \cdot 100 \text{ m}} = 0,1639 \text{ ppm}$$

Com es pot apreciar, el resultat es tracta d'una quantitat ínfima comparat amb el límit de concentració a l'aire, que és de 2 ppm.

12.3. Despesa ambiental

La despesa ambiental del projecte té en compte el consum directe d'aigua i d'energia elèctrica. Ambdós valors s'han calculat amb anterioritat en l'estudi econòmic.

La despesa d'aigua associada a la formació de la dissolució mare, neteja de material, preparació dels vials per realitzar el TOC, d'entre altres tasques, ha estat de 12 L, essent-ne 7 d'aigua destil·lada .

D'altra banda, el consum elèctric realitzat per la maquinària d'anàlisi, les estufes per mantenir les condicions d'entorn específiques i la maquinària de suport, entre d'altres, ha estat de 4.431,4 kW · h . L'emissió de CO₂ derivada de la producció d'aquesta energia la podem calcular a partir del mix energètic espanyol: 0,273 kg CO₂ · kW⁻¹ · h⁻¹. El valor total emès és de 1209,77 kg.

$$4431,4 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \frac{0,273 \text{ kg CO}_2}{1 \text{ kW} \cdot \text{h}} = 1209,77 \text{ kg CO}_2$$

S'ha de tenir en compte que aquests resultats no són valors absoluts de consum en la realització del projecte, però no hi ha la possibilitat d'obtenir la despesa ambiental en el procés de producció de les mostres proporcionades pel Centre Català del Plàstic.

13. Conclusions

L'objectiu principal del projecte era l'estudi del procés degradatiu de diferents mescles de REX-PLA i ABS en dissolució aquosa amb absència d'agents microbiòtics i l'avaluació de la influència en aquest procés, com a agents condicionants, de la temperatura i de la proporció d'agent compatibilitzant en la mescla, per tal de construir un model que determinés la velocitat de degradació per casos reals d'una forma teòrica.

S'ha comprovat, mitjançant els experiments duts a terme, que tant el PLA pur com les mescles de REX-PLA/ABS pateixen una degradació en l'estructura molecular a totes les temperatures estudiades. La part que es degrada de les mescles és la corresponent a la fase del REX-PLA, essent l'ABS la fase que no mostra degradació.

Cal remarcar també que l'anàlisi de els mostres dels materials via espectroscòpia IR no ha donat els resultats esperats, de manera que no es poden extreure gaires conclusions dels resultats obtinguts d'aquest instrument d'anàlisi.

Mitjançant els resultats obtinguts dels assajos realitzats *in vitro* al laboratori, es pot confirmar la degradabilitat del REX-PLA, com s'esperava. La velocitat de degradació, mostrada ens els experiments de 25°C, 37°C i 48°C augmenta amb l'increment de la temperatura, ja que amb el seu increment també ho fa la interacció dels xocs entre les partícules. L'experiment a 60°C no segueix proporcionalment aquesta regla, ja que el polímer no es presenta en les mateixes condicions: està pròxim a la temperatura de transició vítria de manera que comença a presentar una reordenació molecular. Aquest principi de reorganització facilita una lleugera recristal·lització que suposa que en els estadis inicials de l'exposició del material a les condicions d'entorn estudiades, el material presenti una resistència superior a la seva degradació física.

D'altra banda, els resultats obtinguts de l'altre component de la mescla, l'ABS, dona resultats poc concordants amb la seva definició. S'ha comprovat que aquest material no era el suficientment pur com es creia, gràcies a l'anàlisi per espectroscòpia IR principalment, i això s'ha hagut de tenir en compte a l'hora de comparar els seus valors de degradació amb els de la resta de materials estudiats.

Les 3 mescles de REX-PLA amb ABS presenten una degradació semblant al finalitzar les 10 setmanes dels experiments. Tot i això, aquelles on la proporció de compatibilitzant amb ABS és més alta (6%, 3% i 0%) arriben a la degradació del material biodegradable més tard. A l'igual que pel REX-PLA pur, a majors temperatures es presenta una degradació més ràpida. En aquests anàlisis, no s'ha pogut concloure si al superar la T_g hi ha un decreixement sobre la velocitat de degradació.

Doncs, com més compatible sigui la mescla entre els dos components, la substància tindrà un caràcter més proper al de l'ABS en termes degradatius.

Una vegada construït el model de degradació per les mescles, podem afirmar que com més baixa és la velocitat de degradació menor serà la E_a del procés. Tot i això, els resultats mostren que en tots els casos l'energia d'activació és similar i per tant no és un factor diferencial en la degradació. Per tant, el paràmetre diferencial entre les mescles, és el factor pre-exponencial (A), el qual ens indica la facilitat de l'agent degradador a contactar amb els enllaços. Aquesta valoració es veu clarament en els resultats de pes molecular, on la mescla que conté més anhídrid malèic, per tant més ben mesclada, roman dos setmanes sense canvis substancials en les 4 temperatures analitzades.

Els resultats mostrats en aquest projecte amb la seva conseqüent interpretació han estat exposats i presentats en la *Reunión del Grupo Especializado de Polímeros (GEP)*, realitzada a Burgos, España, el mes de setembre de 2016.

13.1.Recomanacions per la continuació de l'estudi

De cara a desenvolupar les conclusions esmentades en pròxims projectes es podrien dur a terme les següents indicacions:

- Realitzar l'estudi sobre la degradació abiòtica en entorns aquosos en dissolucions pH àcides i bàsiques, per determinar el millor/pitjor entorn per la seva degradació.
- Realitzar l'estudi presentat a temperatures superiors amb un seguiment més curt de temps, per valorar l'efecte de la recristal·lització envers el temps.
- Realitzar l'estudi presentat de dues formes diferents, una d'elles de forma abiòtica i l'altra de forma biòtica, ambdues en condicions neutres, per determinar la seva degradació en diferents entorns naturals.
- Realitzar l'estudi on les mescles d'ABS i REX-PLA tinguin diferents proporcions, per determinar la influència de l'estructura polimèrica en la degradació hidrolítica.

Agraïments

M'agradaria agrair al tutor d'aquest treball, el professor Jordi Bou Serra, la possibilitat oferta per poder realitzar aquest treball, la dedicació que ha mostrat en forma d'ajuda pel meu aprenentatge i la paciència que ha tingut amb els meus horaris.

També m'agradaria agrair als meus companys de laboratori el suport i l'actitud que han tingut amb mi, ja que ha estat de gran ajuda.

Per últim voldria agrair a la meva família, els meus pares, el Manuel i l'Elisa, i la meva germana, la Mireia, per ajudar-me en tot moment, tant en lo acadèmic com en la vida en general.

Gràcies.

Bibliografia

Referències bibliogràfiques

- [1] GROOT, W., VAN KRIEKEN, J., SLIEKERSL, O. I DE VOS, S. Production and purification of acid and lactide, in: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds.), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application*. Hoboken, 2010, pp.3 – 16.
- [2] HOLTEN, C. H., MULLER, A., REHBINDER, D. (1971). *Lactic Acid*, Verlag Chemie, Weinheim. Production and purification of acid and lactide, in: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H (Eds.), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application*. Hoboken, 2010. pp.3 – 16.
- [3] SKORY, C. D., FREER, S. N., BOTHAST, V. (1998). *Biotechnology Letters*. In: Ren, J. (Ed). *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*. Shangai, Xina., pp 4-14.
- [4] O. KANDLER, ANTONIE VAN LEEUWENHOEK (1983), 49, 209–224. Production and purification of acid and lactide. In: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processin, and application*. Hoboken, 2010. pp.3 – 16.
- [5] ALBERTSSON, A. C., VARMA, I. K. (2002). Aliphatic polyesters, in: Doi, Y., Steinbuchel, A. (Eds.), *Biopolymers*, Vol. 4, p. 25.
- [6] PURAC internal data. Production and purification of acid and lactide. In: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processin, and application*. Hoboken, New Jersey: 2010, pp.3 – 16.
- [7] J. PELOUZE, J. CHEM. PHARM. (1845) 53, 112–124. Production and purification of acid and lactide. In: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processin, and application*. Hoboken, 2010. pp.3 – 16.
- [8] P. GRUBER, J. KOLSTAD, ET AL., U.S. Patent 5,338,822, (1992) (to Cargill Inc.); U.S. Patent 5,258,488, 1993 (to Cargill Inc.). Production and purification of acid and lactide. in: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processin, and application*. Hoboken, 2010. pp.10 – 16.

- [9] M. H. HARTMANN, High molecular weight polylactic acid polymer, in: D. L. KAPLAN (Ed.), *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer, Berlin, 1998, pp. 367–411.
- [10] HITARA, M. I KIMURA, Y. Structure and Properties of Stereocomplex-Type Poly(lactic acid). In: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds.), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application*. Hoboken, 2010. pp. 59 – 65.
- [11] T. M. OVITT, G. W. COATES, J. AM. Chem. Soc. (1999), 121, 4072–4073. in: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds.), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application*. Hoboken, 2010. pp. 69 – 81.
- [12] SISSON, A.L., SCHROETER, M., AND LENDLEIN, A. Polyesters, in: LENDLEIN, A. I SISSON, A. (Eds.), *Handbook of Biodegradable Polymers*, Weinheim, 2011, pp 2 – 16.
- [13] FAMBRI, L. I MIGLIARESI, C. Crystallization and Thermal properties in: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds.), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application*. Hoboken, 2010, pp. 113 – 138.
- [14] G. PEREGO, G. D. CELLA, C. BASTIOLI, J. (1996). Appl. Polym. Sci. In: Auras, R., Lim, L.T., Selke, S.E.M., Tsuji, H. (Eds.), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application*. Hoboken, 2010, pp. 141 – 153.
- [15] PÀMIES BALENYÀ, M. *Preparació i caracterització de compostos de PLA (àcid polilàctic)*. ETSEIB-UPC 2009.
- [16] TAGUCHI, S. A. *Microbial factory for lactate-based polyesters using alactate polymerizing enzyme*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008. 45, 17323-17327.
- [17] JÉRÔME, C. I LECOMTE, P. (2008). *Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization*. *Advanced Drug Delivery Reviews*; 60, pp. 1056–1076.
- [18] AURAS R., HARTE B., SELKE S. *Macromol. Biosci.*, 4, 835 (2004). In: Ren, J. (Ed). *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*. Shanghai, Xina. pp. 16 – 35.
- [19] MAHARANA, T., MOHANTY, B., NEGI, Y.S. (2009). Melt–solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Progress in Polymer Science*; 34, pp. 99 – 124.
- [20] ENOMOTO, K., AJIOKA, M. I YAMAGUCHI, A. (1994). *Polyhydroxycarboxylic acid and preparation process thereof*, Patent US 5310865.

- [21] A. KOWALSKI, ET AL., *Macromolecules* 2000, 33, 7359–7370. Production and purification of acid lactic and lactide In: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds.), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application*. Hoboken, 2010. pp.10 – 16.
- [22] Jérôme, C., Lecomte, P. (2011). Recent Developments in Ring-Opening Polymerization of Lactones. In: Rieger. B., Künkel. A., W.Coates G. Et al (Eds), *Synthetic Biodegradable Polymers*. London, 2012, pp. 174 – 206.
- [23] IKADA, Y. Biodegradable Polymers as Scaffolds for Tissue Engineering. In: Sisson.A.L., Schroeter. M. and Lendlein.A..Polyesters, in: Lendlein.A. i Sisson. A. (Eds.), *Handbook of Biodegradable Polymers*, Weinheim, 2011, pp. 341 – 362.
- [24] MOCHIZUKI. M. Textile Applications. In: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds.), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application*. Hoboken, 2010. pp.469 – 476.
- [25] OGAWA. S. I OBUCHI. S. Packaging and other commercial Applications In: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds.), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application*. Hoboken, 2010. pp.457 – 467.
- [26] J. CAILLOUX, O.O SANTANA, E. FRANCO-URQUIZA, J. J. BOU, F. CARRASCO, J. GÁMEZ-PÉREZ, and M. L. MASPOCH. *Sheets of branched poly(lactic acid) obtained by one step reactive extrusion calendaring process: Melt rheology analysis*, *Express Polymers Lett*, vol. 7, nº 3, pp. 304-318, 2013.
- [27] J.-M. RAQUEZ, R. NARAYAN, and P. DUBOIS, *Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-Based Compositions*, *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 293, nº 6, p. 447-470, 2008.
- [28] J.L. WHITE. *Twin Screw Extrusion: Technology and Principles*, Hanser Publications, New York, 1991.
- [29] CONSTANS SOLÉ N. *Preparación y caracterización de mezclas REX-PLA /ABS*. ETSEIB – UPC, 2015.
- [30] LIM. L.T., CINK K. I VANYO T. Processing of poly(lactic acid). In: Auras,R., Lim, L.T., Selke, S.E.M.,Tsuji, H. (Eds), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processin, and application*. Hoboken, 2010. pp.191-214.
- [31] NatureWorks. (2007). Technology Focus Report: *Blends of PLA with Other Thermoplastics**.

- [32] VALLS PEPIÒ, N. *Modificación del las propiedades del ácido poliláctico (PLA)*. ETSEIB-UPC, 2012.
- [33] D. R. WITZKE, R. NARAYAN, J. J. KOLSTAD, *MACROMOLECULES* 1997, 30, 7075–7085. In: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds.), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application*. Hoboken, 2010. pp. 401–410.
- [34] LONG YU, EUSTATHIOS PETINAKIS, KATHERINE DEAN, AND HONGSHEN LIU. In: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds.), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application*. Hoboken, 2010. pp. 217–225.
- [35] SUKEEWAN DETYOTHIN, AJAY KATHURIA, WAREE JARUWATTANAYON, SUSAN E. M. SELKE, AND RAFAEL AURAS. In Auras, R., Lim, L.T., Selke, S.E.M., Tsuji, H. (Eds.), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application*. Hoboken, 2010. pp. 227–264.
- [36] A. CHRISOCHOOU and D. DUFOUR. *Styrenic Copolymers*, Rapra Review Reports, Report 155, vol. 13, no 11, pp. 1–24, 2002.
- [37] Jeffrey D. Martin and Sachin S. Velankar (2007). *Effects of compatibilizer on immiscible polymer blends near phase inversion*. Department of Chemical Engineering, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania 15261
- [38] Y. J. LI, H. SHIMIZU, *Eur. Polym. J.* 2009, 45, 738–746. In: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds.), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application*. Hoboken, 2010. pp. 227–264.
- [39] T. BORONAT, V. J. SEGUI, M. A. PEYDRO, Y M. J. REIG. *Influence of temperature and shear rate on the rheology and processability of reprocessed ABS in injection molding process*. *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no 5, pp. 2735–2745, 2009.
- [40] KRZAN, A.; HEMJINDA, S.; MIERTUS, S.; CORTI, A.; CHIELLINI, E. *Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. 91, 2819–2833.
- [41] A.L. ANDRADY, *Journal of Macromolecular Science C*, 1994, 34, 25. In: Bastioli, C. *Handbook of Biodegradable Polymers*. Shawbury, UK. 2005. pp. 3–31
- [42] JAKUBOWICZ, I., YARAHMADI, N., PETERSEN, H. (2006). *Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments*. *Polym. Degrad. Stab.*; 91 (6), pp. 1556–1562.

- [43] WILES, D.M., SCOTT, G. (2006). *Polyolefins with controlled environmental degradability*. Polym. Degrad. Stab. 91, pp. 1581–1592.
- [44] SHYICHUK, A.V., STAVYCHNA, D.Y., WHITE, J.R. (2001). *Effect of tensile stress on chain scission and crosslinking during photo-oxidation of polypropylene*. Polym. Degrad. Stab.; 72, pp. 279–285
- [45] TSUJI, H.; ECHIZEN, Y.; NISHIMURA, Y. *Photodegradation of biodegradable polyesters: a comprehensive study on poly(L-lactide) and poly(ε-caprolactone)*. Polym. Degrad. Stab, 2006. 91, pp. 1128–1137
- [46] DUVAL, C. (2004). Matériaux dégradables In Matières plastiques et environnement–Recyclage, valorisation, biodégradabilité, écoconception. DUNOD, Paris.
- [47] S. J. DE JONG, E. R. ARIAS, D. T. S. RIJKERS, C. F. VAN NOSTRUM, J. J. KETTENES-VAN DEN BOSCH, Polymer 2001, 42, 2795–2802. *Hydrolytic degradation*. In: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds.), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application*. Hoboken, 2010. pp. 345 – 381
- [48] JUNG, J.H., REE, M., KIM, H. (2006). *Acid- and base-catalyzed hydrolyses of aliphatic polycarbonates and polyesters*. Catal. Today; 115, pp. 283–287.
- [49] S. J. DE JONG, E. R. ARIAS, D. T. S. RIJKERS, C. F. VAN NOSTRUM, J. J. KETTENES-VAN DEN BOSCH, Polymer 2001, 42, 2795–2802 In: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds.), *POLY(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application*. Hoboken, 2010. pp. 345 – 381
- [50] ARTHAM, T., DOBLE, M. (2008). *Biodegradation of Aliphatic and Aromatic Polycarbonates*. Macromol Biosci; 8(1), pp. 14–24.
- [51] SHAH, A.A., HASAN, F., HAMEED, A., AHMED, S. (2008). *Biological degradation of plastics: A comprehensive review*, Biotechnology Advances; 26, pp. 246–265.
- [52] ZANARDINI, E., ABBRUSCATO, P., GHEDINI, N., REALINI, M., SORLINI, C. (2000). *Influence of atmospheric pollutants on the biodeterioration of stone*. Int. Biodeter. Biodegr.; 45, pp. 35–42.
- [53] BONHOMME, S., CUER, A., DELORT, A.-M., LEMAIRE, J., SANCELME, M., SCOTT, G. (2003). *Environmental biodegradation of polyethylene*. Polym. Degrad. Stab.; 81, pp. 441–452.
- [54] WARSCHEID, T., BRAAMS, J. (2000). *Biodeterioration of stone: a review*. Int. Biodeter. Biodegr.; 46, pp. 343–368.

- [55] PEPIC, D., ZAGAR, E., ZIGON, M., KRZAN, A., KUNAVAR, M., DJONLAGIC, J. (2008). *Synthesis and characterization of biodegradable aliphatic copolyesters with poly(ethylene oxide) soft segments*. Eur. Polym. J.; 44, p. 904–917.
- [56] HOFRICHTER, M. Review: *lignin conversion by manganese peroxidase (MnP)*. *Enzyme Microb. Technol.*, 2002. 30, 454–466.
- [57] LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVASAUCEDO, J.E. *Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation technique*. Chemosphere, 2008. 73, 429–442.
- [58] MOUSSARD, C. (2006). *Biochimie Structurale et Métabolique*, 3ème ed. De Boeck & Larcier, Bruxelles.
- [59] BROCK, T.D., MADIGAN, M.T. (1991). *Biology of Microorganisms*. Prentice-Hall, Inc.
- [60] ISO 13781:1997 *Poly(L-lactide) resins and fabricated forms for surgical implants -- In vitro degradation testing*
- [61] ASTM F1635 – 11 *Standard Test Method for in vitro Degradation Testing of Hydrolytically Degradable Polymer Resins and Fabricated Forms for Surgical Implants*
- [62] KIRBY, A.J., *Hydrolysis and Formation of Esters of Organic Acids*, In *Comprehensive Chemical Kinetics*, pp. 57-161 Elsevier Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands (1972).